N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

12.765

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

à l'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6

PAR

Hans HASMONAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE :

Étude des propriétés optiques des couches multiples de stéarate et leurs applications. Relation avec la composition et la structure de ces couches.

SOUTENUE LE 1976 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

Mlle Y. CAUCHOIS	Professeur	PRÉSIDENT
M. F. ABELES	Professeur	EXAMINATEURS
Mme M. DUPEYRAT	Professeur	
M. R. DUPEYRAT	Professeur	
M. E.P. HONIG	Ingénieur	
M. J. MESSIER	Ingénieur	

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

à l'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6

PAR

Hans HASMONAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE :

Étude des propriétés optiques des couches multiples de stéarate et leurs applications. Relation avec la composition et la structure de ces couches.

SOUTENUE LE 1976 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

Mlle Y. CAUCHOIS	Professeur	PRÉSIDENT
M. F. ABELES	Professeur	EXAMINATEURS
Mme M. DUPEYRAT	Professeur	
M. R. DUPEYRAT	Professeur	
M. E.P. HONIG	Ingénieur	
M. J. MESSIER	Ingénieur	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6).

Je remercie très vivement Mademoiselle Y.CAUCHOIS, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame M. DUPEYRAT Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) dans le service de laquelle j'ai effectué ce travail. Elle a constamment suivi et guidé cette thèse et m'a prodigué de précieuses suggestions et critiques.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur F. ABELES, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) d'avoir bien voulu accepter de faire partie de mon jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur R. DUPEYRAT, Professeur à l'Université de Pierre et Marie Curie (Paris 6) de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je présente mes remerciements au Dr. E.P. HONIG, qui, s'intéressant à ce sujet, a accepté de faire partie du jury.

Je remercie vivement Monsieur MESSIER, Ingénieur au C.E.A., qui a bien voulu assister à la soutenance de cette thèse.

Enfin,je tiens à remercier tous mes collègues du laboratoire pour leur aide amicale et en particulier Mademoiselle J. BOULET qui a assuré la frappe de ce texte avec dynamisme et compétence.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548118_0019

T A B L E D E S M A T I E R E S

HISTORIQUE - INTRODUCTION Int. 1

CHAPITRE I : ETUDE DU PRELEVEMENT

I. DISPOSITIF DE PRELEVEMENT I.1
II. CONDITIONS GENERALES DU PRELEVEMENT I.3
III. PRELEVEMENT DE LA PREMIERE COUCHE DE STEARATE I.5
IV. PRELEVEMENT DE COUCHES MULTIPLES DE STEARATE I.6

A - CARACTERISATION DU PRELEVEMENT I.6
1°) Courbes de prélèvement I.6
2°) Taux de prélèvement I.8
3°) Cas particulier du prélèvement des quelques premières couches I.8

B - ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES DE PRELEVEMENT I.8

1°) Influence de la pression I.8
a) Raison du choix de ce paramètre I.8
b) Variation du taux de prélèvement avec la pression I.10
c) Cas des basses pressions I.14
d) Cas des pressions élevées I.16
e) Modification du type de couches avec la pression I.17
f) Conclusion I.17

2°) Influence du pH I.20
a) pH très bas I.20
b) pH moyens et élevés I.20
α) Cas des cations monovalents I.21
β) Cas des cations bivalents I.21

3°) Influence de la nature du cation I.26

4°) Influence de la concentration cationique du support aqueux I.26

5°) Influence du temps d'immersion entre deux prélèvements successifs I.27

6°) Réalisation de "couches X pures" I.28

CHAPITRE II : ETUDE DE LA VARIATION DE L'INDICE DE REFRACTION DE COUCHES MULTIPLES DE STEARATE ET DE QUELQUES APPLICATIONS. (ARTICLE)

I. INTRODUCTION II.1

II. PRINCIPLE OF THE METHOD II.4

III. EXPERIMENTAL DEVICES II.4

1°) Technique for building of multilayers II.4

2°) Measurement of the refractive index of multilayers II.4

IV. EXPERIMENTAL RESULTS

1°) Refractive index of non "skeletonized" films II.6

a) Influence of the cation II.6

b) Value of the refractive index of barium stearate multilayers II.7

2°) Refractive index of "skeletonized" films II.9

a) Influence of the cation II.9

b) Measurement of the refractive index II.14

3°) Scattering of light II.20

V. PRACTICAL APPLICATIONS

1°) Antireflexion coatings and mirrors II.20

2°) Concentration of energy in a very thin film II.23

VI. CONCLUSION II.25

REFERENCES II.26

CHAPITRE III : RELATION ENTRE L'INDICE DE REFRACTION ET LA COMPOSITION DES COUCHES MULTIPLES

1°) Résultats expérimentaux III.1
2°) Interprétation III.3
3°) Conclusion III.7

CHAPITRE IV : UTILISATION DES PROPRIETES OPTIQUES POUR L'ETUDE DE LA COMPOSITION ET DE LA STRUCTURE DES COUCHES MULTIPLES. COMPARAISON DES RESULTATS AVEC CEUX QUE L'ON OBTIENT PAR D'AUTRES METHODES

I. UNE NOUVELLE METHODE D'ETUDE DE LA COMPOSITION ET DE LA STRUCTURE DES COUCHES MULTIPLES : "LA LACUNATION" IV.1

A - DEFINITION DES PARAMETRES DE LACUNATION IV.1
1°) Temps de lacunation IV.1
2°) Indice de réfraction et aspect des couches lacunées, intervalle de lacunation IV.2

B - ETUDE DE LA VARIATION DES "PARAMETRES DE LACUNATION" EN FONCTION DES "PARAMETRES DE PRELEVEMENT" IV.2

1°) Pression de prélèvement IV.2
2°) Influence du pH de prélèvement IV.3
3°) Influence de la nature du cation IV.3
4°) Influence de la concentration cationique IV.6
a) Support aqueux ne contenant qu'un seul type de cations en quantité non négligeable IV.6
b) Support aqueux contenant un mélange de cations IV.7
c) Adsorption spécifique comparée des ions Ba^{++}, Cd^{++} et Pb^{++} IV.8

II. COMPARAISON ENTRE LA COMPOSITION DU FILM MONOMOLECULAIRE ET CELLE DES COUCHES MULTIPLES IV.9

A - RAPPELS THEORIQUES IV.9

B - COURBES DE VARIATION DU POTENTIEL DE SURFACE EN FONCTION DU pH DU SUPPORT AQUEUX. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS PAR "LACUNATION" IV.10

1°) Comparaison entre les courbes $\Delta V=f$ (pH) et les intervalles de lacunation IV.10

2°) Commentaires IV.13

III. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE AVEC LES RESULTATS OBTENUS PAR "LACUNATION" IV.14

1°) Cas du stéarate de sodium IV.14
2°) Cas du stéarate de plomb IV.15
3°) Cas du stéarate de cadmium IV.15
4°) Cas du stéarate de baryum IV.16

IV. ETUDE DE L'EPAISSEUR DES COUCHES PAR DES METHODES OPTIQUES ET PAR DIFFRACTION DE RAYONS X IV.16

A - EPAISSEUR DES COUCHES MULTIPLES D'ACIDE STEARIQUE IV.18

B - EPAISSEUR DES COUCHES MULTIPLES DE STEARATE DE CADMIUM IV.18
1°) Epaisseur des couches multiples non lacunées IV.18
2°) Epaisseur des couches multiples lacunées Essais de diffraction de rayons X IV.19
C - EPAISSEUR D'UN ENSEMBLE DE COUCHES X-Y OU X PURES IV.21
1°) Position du problème IV.21
2°) "Mécanismes" de formation de couches X ou XY IV.21
3°) Méthodes utilisées pour évaluer l'épaisseur de couches X ou XY IV.25
4°) Résultats expérimentaux IV.26

V. CONCLUSION IV.28
A - COUCHES Y IV.28
B - COUCHES XY IV.28

HISTORIQUE INTRODUCTION

En 1920, LANGMUIR (1) décrivit une méthode permettant de transférer sur une lame de verre, une couche monomoléculaire d'acide oléique étalée à la surface d'une solution aqueuse. Quelques années plus tard, BLODGETT (2) a, la première, prélevé des couches dites multiples, appelées depuis couches de Langmuir-Blodgett, en superposant des couches monomoléculaires par immersions et émersions successives d'une lame solide à travers un film d'acide gras saturé, maintenu à une pression constante, étalé sur une solution aqueuse de pH convenable. Ce sont surtout les couches multiples d'acides gras saturés à longue chaîne et de leurs sels de cations bivalents qui ont fait l'objet d'un assez grand nombre d'études, mais de nombreuses autres molécules, esters, protéines etc... comportant toutes un groupe polaire hydrophile et une longue chaîne hydrophobe ont également été utilisées pour construire des couches multiples.

BLODGETT (3) a publié en 1935 une étude assez détaillée du stéarate de calcium et de quelques autres sels de l'acide stéarique. Elle a observé que deux types de couches multiples pouvaient être déposées, suivant le pH de la solution aqueuse et la température. Lorsque la lame prélève une portion du film à l'immersion et à l'émersion, les couches multiples ont été appelées par Blodgett "couches Y"(*). Si la lame ne prélève qu'à l'immersion, les couches sont appelées "couches X". Après Blodgett, de nombreux chercheurs ont fait état de prélèvement de couches X ou Y de divers sels d'acides gras saturés, mais sans examiner de façon systématique le rôle des paramètres dont il dépend.

Nous avons publié (5) une première étude systématique de prélèvement de l'acide stéarique et du stéarate de sodium, au

(*) LANGMUIR (4) a usé d'une terminologie compliquée et qui n'a pas été employée par la suite. Nous nous contenterons d'utiliser la terminologie simple de Blodgett, en précisant que nous appelerons "couche Y" la "bicouche" prélevée au cours d'une immersion et d'une émersion successives.

au cours de laquelle nous avons examiné l'influence de plusieurs paramètres.

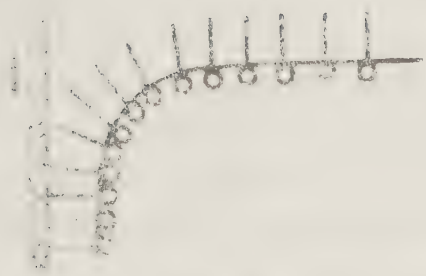
HONIG et ses collaborateurs(6), au cours d'une étude consacrée essentiellement à l'étude des taux de prélèvement, ont examiné l'influence de divers paramètres, particulièrement du pH.

L'un des premiers problèmes que les chercheurs aient abordés est celui de la différence de structure entre couches X et Y qui devrait résulter de la différence des modes de prélèvement. En effet, compte tenu du processus probable de prélèvement schématisé sur la figure (1a), pour les multicouches Y, les molécules de deux couches monomoléculaires successives devraient être orientées en sens inverse et la structure suggérée par Blodgett serait celle représentée par la figure (1b). Pour les couches X au contraire, les molécules devraient être orientées dans le même sens ainsi que l'indique la figure (1c) qui représente une structure qui aurait été suggérée par Langmuir. Si la substance est par exemple l'acide stéarique, dont la molécule a une longueur de l'ordre de 25 Å, la distance entre deux groupes carboxyles successifs devrait être d'environ 50 Å pour les couches Y et 25 Å pour les couches X.

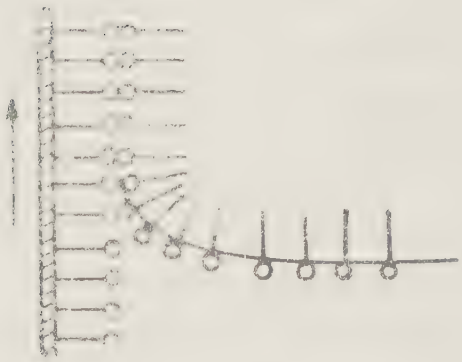
Plusieurs chercheurs (7,8,9,10,11,12,13) ont mesuré par diffraction de rayons X la distance entre groupes carboxyles des couches multiples de divers stéarates de cations bivalents. Sur ce point tous les résultats concordent sensiblement : la "distance réticulaire" est de l'ordre de 50 Å que les couches soient X ou Y. S. BERNSTEIN (11), par exemple, trouve d = 50,47 Å pour des couches Y prélevées à partir d'un support aqueux contenant du Ba^{++} et du Cu^{++}, et d' = 50,12 Å pour des couches X de St Ca(*). Des mesures faites dans notre laboratoire sur des couches de stéarate de plomb (5,13) confirment les résultats trouvés par les autres chercheurs.

Un certain nombre de mesures de l'épaisseur optique d'un ensemble de couches multiples ont été faites par des méthodes optiques. Compte tenu du nombre de couches prélevées et de leur indice de réfraction BLODGETT et LANGMUIR (14), par exemple, utilisant une méthode interférentielle ont déduit que l'épaisseur de la

(*) St Ca. = stéarate de calcium.

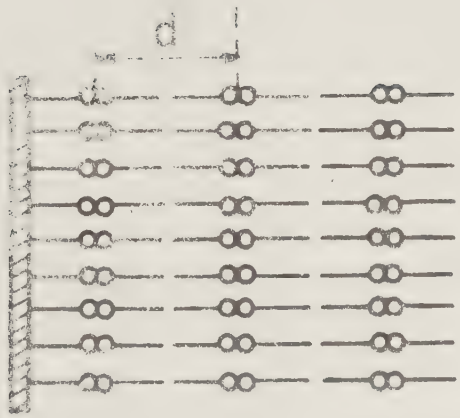


TRANSFER ON THE DOWN TRIP



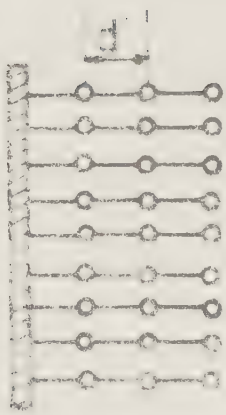
TRANSFER ON THE UP TRIP

Fig.(1a)



"Y LAYERS"

Fig.(1b)



"X LAYERS"

Fig.(1c)

bicouche de stéarate de baryum est de 48,8 Å, résultat un peu inférieur à celui trouvé par la diffraction de rayons X, peut être parce que la valeur de l'indice de réfraction adoptée, 1,491, est un peu trop élevée.

On remarquera qu'au cours d'un autre travail, BLODGETT (3) avait trouvé, à partir de la mesure de l'incidence brewsterienne n = 1,462 pour des couches multiples de stéarate de baryum. HOLLEY et BERNSTEIN (9), puis HOLLEY (12) utilisant également des méthodes interférentielles trouvent respectivement pour la bicouche de stéarate de baryum, 48,40 et 48,46 Å sans préciser la valeur de l'indice de réfraction. R. SHIRAHATA et D.G. SCOTT (15) ont utilisé une méthode d'interférences à ondes multiples et trouvent que l'épaisseur d'une bicouche de StBa est 50,2 Å .

Bien qu'en général les auteurs ne précisent pas leur conditions expérimentales, il semble que les mesures optiques aient toujours été faites sur des couches Y. A notre connaissance aucune étude particulière n'a été consacrée à l'étude de l'épaisseur totale de multicouches X.

Abordant le problème à partir d'une approche totalement différente, plusieurs chercheurs (16,17,18,19,20,21) ont utilisé des mesures du potentiel de surface, dont la valeur dépend de la composante verticale des dipôles. Si l'on admet les structures des couches Y et X représentées par les figures (1b) et (1c), on ne devrait observer aucune variation de potentiel lorsque l'on prélève des couches Y, puisqu'elles comportent des dipôles inversés alors que dans le cas de couches X, le potentiel de surface devrait augmenter avec le nombre de couches. PORTER et WYMAN (16), par exemple, ont mesuré la variation du potentiel de surface (méthode de Zisman) de couches Y et X de stéarate de calcium en fonction du nombre de couches prélevées. Pour les couches Y, la variation de potentiel est négligeable. Par contre, ils trouvent une variation de 8,6 volts pour 170 couches X, résultat étonnant dont on ne semble pas avoir tenu compte par la suite.

L'égalité des distances interréticulaires des couches X et Y étant un fait expérimental, plusieurs chercheurs ont proposé

des mécanismes de prélèvement qui permettraient de justifier les résultats obtenus.

LANGMUIR (4) a admis un retournement de 180° des molécules appartenant à des couches de rang impair. Le retournement se produirait pendant l'intervalle de temps qui sépare la fin d'une immersion du début de l'émersion suivante. M.W. CHARLES (22) suppose au contraire que le retournement des molécules appartenant à des couches d'ordre impair se produirait au moment de leur prélèvement. J.F. STEPHENS (23) propose également un mécanisme de retournement auquel participeraient à la fois les cations et les anions du support aqueux. Tous les mécanismes cités ci-dessus laissent supposer que l'épaisseur totale d'un nombre donné de couches X est la moitié de l'épaisseur du même nombre de bicouches Y, ce qu'aucun de ces chercheurs ne semble avoir vérifié.

Nous avons proposé (24) un "mécanisme de dépliement" qui était en accord avec les faits expérimentaux que nous connaissions à l'époque, tels que la mouillabilité des couches, les résultats de nos mesures de potentiel de surface, l'impossibilité de prélever des couches X de cations monovalents. HONIG (25), après avoir montré en quoi les mécanismes de Langmuir et de Charles étaient en contradiction avec l'expérience, propose le retournement d'une partie seulement des molécules de chaque couche prélevée. Ces deux derniers "mécanismes" supposent une même épaisseur totale, pour un même nombre de couches X ou Y.

Outre les distances réticulaires, la disposition des molécules les unes par rapport aux autres et la composition des couches ont été étudiées par divers types de méthodes.

L.H. GERMER et K.H. STORKS (26) ont étudié de façon détaillée la structure des couches multiples d'acide stéarique et de stéarate de baryum par diffraction électronique. Ils ont montré que les molécules de stéarate de baryum sont disposées en hexagones de 4,85 Å de côté avec leurs chaînes carbonées pratiquement normales au plan du support. Ces structures hexagonales formeraient des zones séparées, disposées les unes par rapport aux autres selon les lois du hasard. Avec certains supports solides, la première couche peut ne pas présenter la structure hexagonale ci-dessus.

La microscopie électronique a été utilisée pour étudier la structures de monocouches prélevées sur supports solides. H.E. RIES et W.A. KIMBALL (27) ont observé la présence "d'ilôts" de formes et dimensions diverses que le prélèvement ait été effectué à très faible pression (3 dynes/cm) ou à des pressions beaucoup plus élevées. En fait, ce n'est que pour une pression voisine de celle qui entraine la destruction de la couche par fragmentation du film monomoléculaire avec chevauchement des "morceaux" ou "collapse" que des ilôts disparaitraient. Par contre, E. SHEPPARD et ses collaborateurs (28),(29) utilisant la même technique ,n'ont jamais observé d'ilôt même pour des pressions de prélèvement très faibles.

J.F. STEPHENS et C. TUCK-LEE (30) ont réussi à séparer des couches multiples de stéarate de plomb de la lame de verre sur laquelle elles avaient été prélevées. Les couches "décollées"ont pu être étudiées par diffraction et microscopie électronique. Ils concluent que les couches multiples de stéarate de plomb ont une structure cristalline à trois dimensions.

La composition et la structure des couches multiples peuvent être étudiées par spectrométrie infrarouge. J.W. ELLIS et J.L. PAULEY (31) ont étudié l'influence du pH de prélèvement sur la composition de diverses couches mixtes acide stéarique et stéarates de cations mono, bi et trivalents. Ils montrent que l'amplitude de l'intervalle de pH dans lequel les couches sont constituées d'un mélange d'acide et de stéarate dépend du cation. La structure de couches multiples d'acide stéarique a été étudié par la même technique par C. VOGEL et collaborateurs (32). Les spectres des couches multiples ont été comparés avec ceux d'un monocristal C de l'acide stéarique. Les couches d'acide stéarique peuvent être considérées comme un modèle de cristal bidimensionnel. Deux molécules d'acide stéarique seraient associées par liaisons hydrogène sous forme de dimères cycliques, les axes des chaînes aliphatiques étant inclinées d'un angle de 38° par rapport à la normale du support solide. Les couches seraient empilées au hasard suivant le plan des groupements méthyliques terminaux.

Citons pour terminer J. MESSIER et G. MARC (33) qui ont étudié par R.P.E. la structure de couches monomoléculaires de stéarate de cuivre prélevées sur des supports solides. Les chaînes stéariques qui occupent une surface de 25 Å en moyenne seraient perpendiculaires au plan de la couche monomoléculaire. Le plan des quatre oxygènes et du cuivre ferait un angle moyen de 64 ° avec le plan de la couche monomoléculaire.

Plusieurs chercheurs, depuis le premier transfert de couches multiples sur support solide jusqu'à nos jours, ont consacré des études à leurs applications dans différents domaines de la physique.

Les premières applications des couches multiples ont été étudiées par BLODGETT (34). C'est ainsi que Blodgett a montré que l'on pouvait abaisser leur indice de réfraction par une méthode de "lacunation" (skeletonization) et utiliser ces couches "lacunées" comme"revêtement antireflet" pour le verre. Malgré les premiers résultats encourageants obtenus, de tels revêtements anti-reflet n'ont pas été utilisés en pratique, à cause de leur faible résistance mécanique. Les couches multiples de stéarate de cations lourds, ont aussi été utilisées comme monochromateurs pour la diffraction des rayons X mous (35,36,37,38,39). C. VOGEL (40), en particulier, a étudié dans notre laboratoire les conditions optimales pour la réalisation de "cristaux de stéarate de plomb qui peuvent être utilisés en spectroscopie X entre 25 et 95 Å environ.

En vue de certaines applications, plusieurs chercheurs (41,42,43,44,45) ont étudié les propriétés électriques des couches multiples. Parmi les travaux anciens, citons par exemple H.H. RACE et S.I. REYNOLDS (41) qui ont mesuré les constantes diélectriques de couches multiples de plusieurs stéarates et arachidates. Parmi les mesures récentes, citons A. BARRAUD et collaborateurs (45) qui ont étudié l'influence de divers paramètres sur les propriétés électriques de couches monomoléculaires prélevées sur support solide.

En utilisant les premières conclusions de Blodgett, dans le présent travail nous nous sommes proposés d'étudier les propriétés optiques de ces couches. Pour cela nous avons d'abord étudié systématiquement les conditions et le mode de prélèvement en fonction de divers paramètres dont ils dépendent. Puis nous avons examiné les propriétés optiques de stéarates de plusieurs

cations bivalents et monovalents. Des propriétés optiques, nous avons pu déduire un certain nombre de renseignements concernant la composition et la structure des couches multiples. Enfin, nous avons confronté ces résultats avec ceux que l'on peut obtenir par d'autres méthodes, telles que la spectroscopie infrarouge, la diffraction de rayons X et les mesures de potentiel de surface.

CHAPITRE I

ETUDE DU PRELEVEMENT

I - DISPOSITIF DE PRELEVEMENT

Le dispositif utilisé est voisin de celui qu'ont employé au laboratoire A. CHAMBAUDET (46) et C. VOGEL (13), aussi, nous nous contenterons de rappeler son principe et d'indiquer les quelques améliorations apportées depuis lors.

Le montage dont le schéma est représenté par la figure (2) doit permettre de prélever sur un support solide, par exemple une lame de verre (L), une succession de couches monomoléculaires à partir d'un film acide stéarique étalé à la surface d'une solution aqueuse de pH convenable et maintenu à une pression constante donnée. Le film d'acide stéarique est étalé à la surface de la solution aqueuse à l'intérieur d'un cadre de mica paraffiné. Le prélèvement provoque une diminution du nombre de molécules d'acide en surface, ce qui amène une diminution de pression du film. On la compense en comprimant le film grâce à une bandelette de mica paraffiné servant de "piston". Le mouvement de cette dernière est provoqué par un moteur mis en route par un système asservi dont la grandeur d'asservissement est la tension superficielle(*) du film. On la mesure à l'aide d'une lame de mica dépoli, suivant la méthode de WILHELMY. Mais cette lame plongée dans un film d'acide stéarique en prélèverait une partie, ce qui modifierait sa surface et la rendrait impropre à mesurer la tension superficielle. On mesure donc la tension superficielle d'un film de cholestérol assujetti à avoir la même pression que le film

(*) La tension superficielle γ de l'eau recouverte d'un film monomoléculaire est liée à la pression superficielle π, par la relation $\pi = \gamma_0 - \gamma$ où γ_0 est la tension superficielle de l'eau pure.

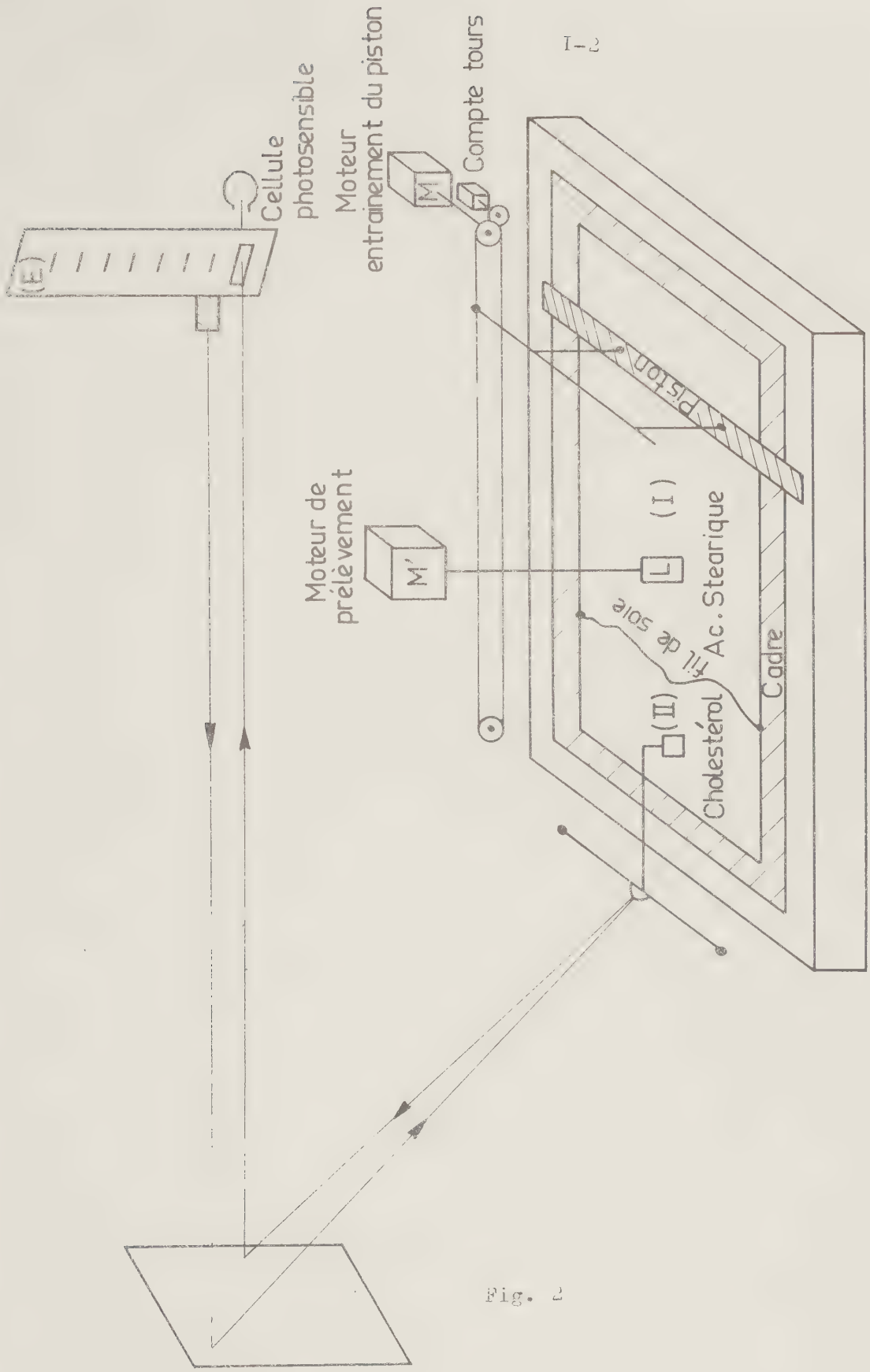

Cellule photosensible
Moteur entrainement du piston
Compte tours
Moteur de prélèvement
M'
Piston
(I)
Ac. Stearique
fil de soie
(II)
Cholestérol
Cadre

Fig. 2

d'acide stéarique. Pour cela le cadre est séparé en deux compartiments par un fil de soie vaseliné. Le film d'acide stéarique est étalé dans le compartiment I (fig.2) délimité par les deux côtés du cadre en mica paraffiné, le piston et le fil de soie vaseliné qui flotte à la surface de la solution aqueuse. Dans le compartiment II on a étalé le film de cholestérol. Si le fil de soie séparant les deux compartiments n'est pas tendu, les pressions superficielles des deux films sont égales à chaque instant. La tension superficielle est mesurée à l'aide d'une lame en mica dépoli suspendue au bras de levier d'une balance et qui plonge de quelques millimètres dans le support aqueux, à travers le film de cholestérol. A toute modification de la pression du film, correspond un déplacement vertical de la lame de mesure et une torsion du fil. Un petit miroir solidaire du fil de torsion renvoie sur une échelle (E) graduée en unités de pression superficielle, l'image d'une source lumineuse. Lorsque la pression du film a la valeur choisie, le spot éclaire une cellule photosensible à deux plages placée au bas de l'échelle (E). Si la pression du film vient à être modifiée le spot quitte la cellule. Aussitôt un moteur électrique relais fait avancer ou reculer le piston jusqu'à ce que le spot soit de nouveau sur la cellule. Enfin un compte-tours (voir fig.2), relié au moteur de prélèvement par un système d'engrenages qui rend sa rotation très rapide par rapport à celle du moteur, permet d'évaluer les aires prélevées avec une très grande précision.

La lame de prélèvement (L) est animée d'un mouvement uniforme de va et vient vertical à travers le film d'acide stéarique. La vitesse de ce mouvement peut être réglée à volonté.

Le prélèvement de multicouches de qualité optique satisfaisante du point de vue de la diffusion ne peut se faire qu'en absence de poussières. C'est pourquoi tout le dispositif de prélèvement a été placé sous une hotte dépoussiérée par un flux d'air laminaire horizontal (ADS Laminaire) qui élimine pratiquement toutes les poussières de dimension supérieure à 0,3 μ .

II - CONDITIONS GENERALES DU PRELEVEMENT

Pour qu'il y ait prélèvement, il faut que les molécules du film étalé adhèrent plus fortement à la surface solide

de la lame qu'au support aqueux.

Les interactions entre le solide et le film se manifestent par la valeur de l'angle de raccordement, θ (*), qui caractérise ce que l'on appelle communément la mouillabilité du solide. Il doit avoir une valeur telle que les molécules se présentent au contact du support solide par l'extrêmité qui peut interagir notablement avec ce support.

Si le support solide est parfaitement mouillable ($\theta = 0$) fig. (3 a) celui-ci entraine à l'émersion une gaine de mouillage à la surface de laquelle les molécules du film sont orientées. A l'émersion suivante, les molécules "reprennent leur place" dans le film étalé. Il n'y a pas d'interaction entre le solide et les molécules du film, donc le prélèvement est impossible.

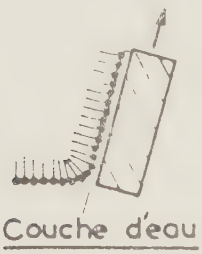


fig.(3a)

Dans le cas d'une lame hydrophobe ($\frac{\pi}{2} < \theta \leq \pi$), fig. (3 ,b) il ne peut y avoir prélèvement qu'à l'immersion. En effet les molécules du film étalé peuvent alors se fixer par les extrêmités de leurs chaînes carbonées hydrophobes. Enfin si la lame est imparfaitement mouillable mais a un caractère hydrophile prédominant, l'angle θ est aigu et le prélèvement ne peut avoir lieu qu'à l'émersion, lorsque les extrêmités polaires des molécules entrent au contact du support à caractère hydrophile, fig. (3c).

fig. (3b)

(*) L'angle de raccordement θ , est l'angle entre le support solide et la tangente au ménisque au point de raccordement, pris dans la phase aqueuse.

Les conditions de prélèvement diffèrent évidemment suivant qu'il s'agit du prélèvement de la première couche ou des suivantes, puisque la nature des interactions est différente.

fig. (3c)

III - PRELEVEMENT DE LA PREMIERE COUCHE DE STEARATE.

Nous n'avons pas fait une étude systématique du prélèvement de la première couche en fonction de la nature et de l'état de surface du support. Nous nous contenterons de relater les résultats obtenus sur quelques supports de natures différentes.

Le prélèvement de la première couche sur verre ordinaire nettoyé avec un solvant organique apolaire, (surface à caractère hydrophile) se fait à l'émersion, sans difficulté. Par contre une lame de verre lavée au mélange sulfochromique puis rincée, à l'eau distillée devient définitivement impropre au prélèvement, probablement parce que sa surface a subi des modifications. De même sur verre plané optique, dont la surface a pu être contaminée au cours du polissage, le prélèvement est très irrégulier.

Avec les lames métalliques, en chrome par exemple, nous avons rencontré des difficultés de prélèvement, ce qui pourrait s'expliquer par l'état de surface mal défini d'un tel support, bien que nous ayons essayé de faire un polissage électrolytique. Par contre, le prélèvement sur chrome ou or évaporés sous vide se fait sans difficulté. Le prélèvement est pratiquement impossible sur l'aluminium quelque soit le mode de préparation de la surface utilisée, parce qu'il se recouvre d'une couche de Al_2O_3.

Sur supports peu hydrophiles (fluorine, MgO) le prélèvement de la première couche peut se faire à l'immersion ou à l'émersion. Généralement, il est assez irrégulier, ce qui se traduit par un ménisque de forme irrégulière.

Dans toute la suite, sauf indication contraire, tous nos prélèvements ont été effectués sur des lamelles de verre couvre-

objet, support bon marché et pour lequel les conditions de prélèvement se sont avérées particulièrement favorables.

IV - PRELEVEMENT DE COUCHES MULTIPLES DE STEARATE(x)

L'ensemble des interactions moléculaires dont dépend le prélèvement est fonction de plusieurs paramètres, la pression, le pH du support aqueux, la nature des cations et leur concentration, la vitesse de prélèvement, la température. A la suite d'une remarque faite par BLODGETT (3), HONIG (6) propose de considérer le temps que la lame reste immergée dans le support aqueux (avant d'effectuer un prélèvement à l'émersion), comme un paramètre supplémentaire.

Nous ne nous sommes pas pour l'instant préoccupés de l'influence de la température dont l'étude pose quelques problèmes techniques. Tous les autres paramètres cités ont été étudiés.

Nous avons proposé (24) après M. DUPEYRAT et collaborateurs (47) de caractériser leur effet sur le prélèvement en établissant des "courbes de prélèvement", méthode qui a été reprise par HONIG (6), et en évaluant le "taux de prélèvement".

A - CARACTERISATION DU PRELEVEMENT .

1°) Courbes de prélèvement

On obtient une"courbe de prélèvement" en portant les aires de film prélevées, exprimées en unités arbitraires, en fonction du nombre de couches prélevées. La figure (4) indique l'allure théorique des courbes de prélèvement suivant qu'il s'agit de "couches Y" (courbe 1) ou de "couches X" (courbe 2). La droite obtenue dans le premier cas indique des prélèvements identiques à l'immersion et à l'émersion. La "ligne brisée" régulière montre que les prélèvements sont tous identiques à l'immersion, nuls à l'émersion, si les couches sont du type X. L'allure de la courbe permet donc de connaître le type de couche.

(x) Pour alléger l'exposé nous appelerons "couches multiples de stéarate", aussi bien celles qui sont constituées par du stéarate pur que celles composées de stéarate et d'acide stéarique.

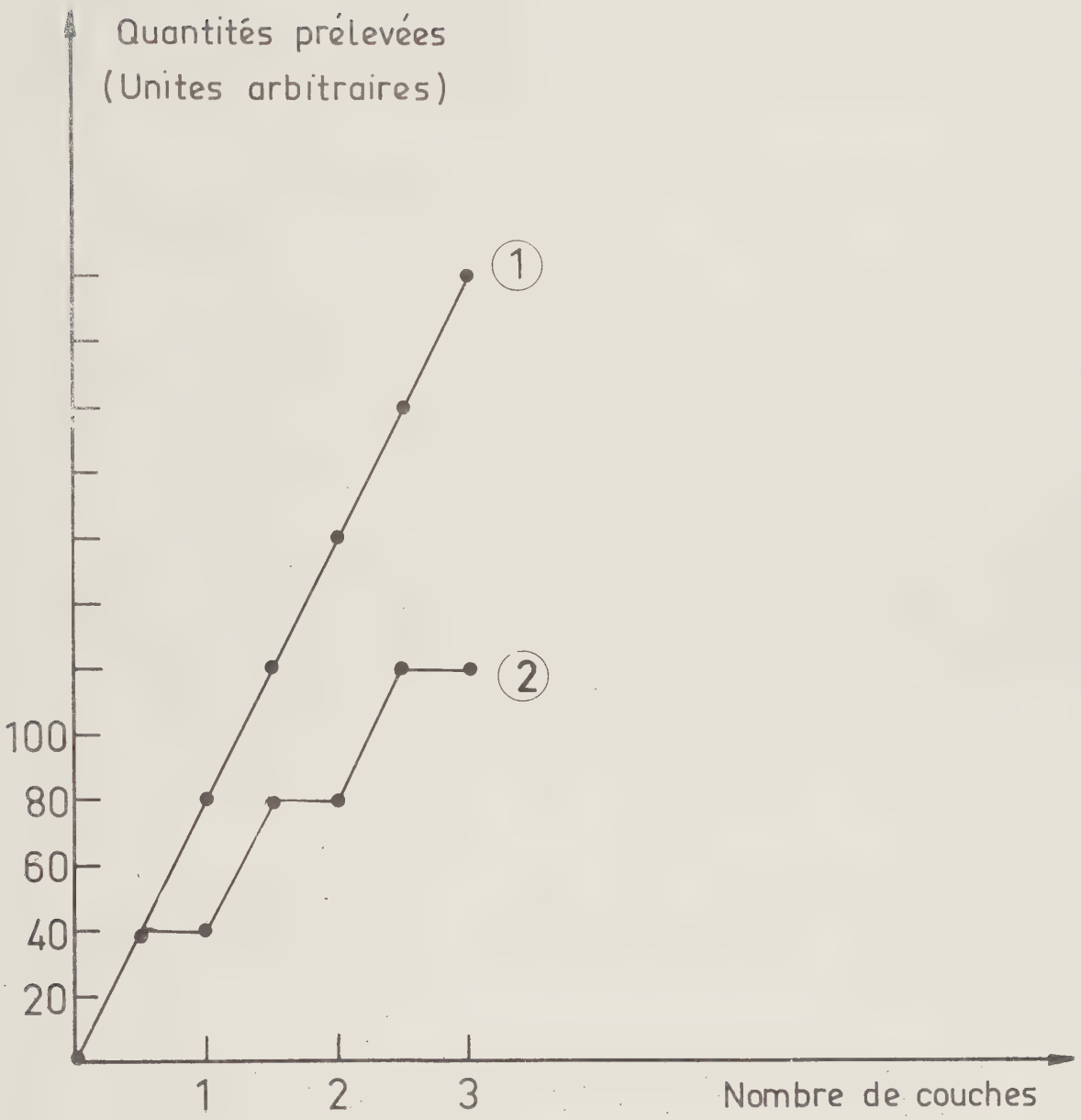

Quantités prélevées
(Unites arbitraires)
1
2
100
80
60
40
20
1
2
3
Nombre de couches

Fig. 4

2°) Taux de prélèvement.

Le taux de prélèvement T est l'aire de film prélevée par unité de surface "prélèvante". Cette définition ne préjuge en rien de la répartition sur le support des molécules prélevées. L'incertitude sur la mesure du taux de prélèvement est assez élevée. La cause principale est le changement du sens du ménisque lorsque le sens de déplacement du support de prélèvement change.

3°) Cas particulier du prélèvement des quelques premières couches.

Le taux de prélèvement à la première émersion sur support hydrophile ou à la première immersion sur support hydrophobe est toujours supérieur à 1. Cela signifie que l'aire de la lame recouverte par le film est supérieure à l'aire mesurée, ce qui ne peut s'expliquer que si les molécules prélevées suivent totalement (fig. (5 a) ou partiellement (fig.(4 b) les irrégularités superficielles de la lame. Souvent les quantités de stéarate prélevées diminuent progressivement au cours du prélèvement des trois ou quatre premières immersions et émersions et ne se stabilisent qu'après. Ceci pourrait signifier que les défauts de planéité disparaissent progressivement parce que les molécules créent,grâce aux forces latérales de Van der Waals, des "ponts" (48) au-dessus des cavités.

C'est pourquoi, sauf indication contraire, les courbes de prélèvement, données dans la suite, correspondent à une succession de couches excluant les sept ou huit premières.

B - ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES DE PRELEVEMENT.

1°) Influence de la pression

a) - Raison du choix de ce paramètre

La grandeur dont dépendent les interactions moléculaires mises en jeu au cours du prélèvement est plutôt l'aire moléculaire, A,que la pression superficielle, π, du film. On peut cependant choisir cette grandeur, plus facile à manier du point de vue expérimental, comme paramètre, car π et A sont reliées entre elles

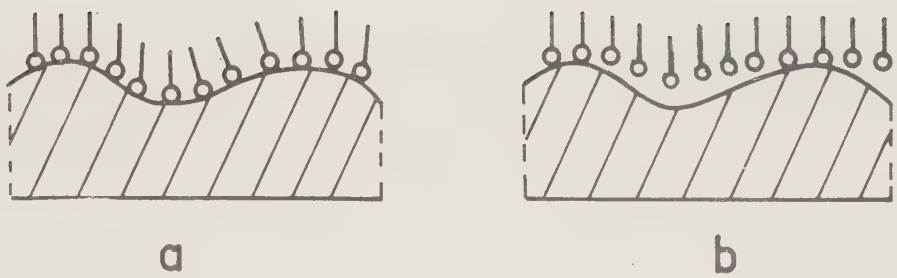


Fig. 5

ainsi que le montrent par exemple les courbes de la figure (6) tracées à partir de films d'acide stéarique étalés sur des supports aqueux à différents pH, contenant 10^{-4} mole/l de $Bacl_2$.

Au cours de l'étude de l'influence des paramètres autres que la pression superficielle, nous avons en général, fixé celle-ci à 25 dynes/cm, ce qui revient à peu de choses près à travailler à aire moléculaire constante. En effet, les courbes de la figure (6) tracées dans les conditions précisées ci-dessus mais dont l'allure reste la même si l'on modifie la concentration cationique ou si l'on change de cation, montrent qu'à 25 dynes/cm l'aire moléculaire varie peu, aux différents pH étudiés. Il en résulte que travailler à pression constante, assez élevée, revient pratiquement au même que de travailler à aire moléculaire constante.

b) - Variation du taux de prélèvement avec la pression

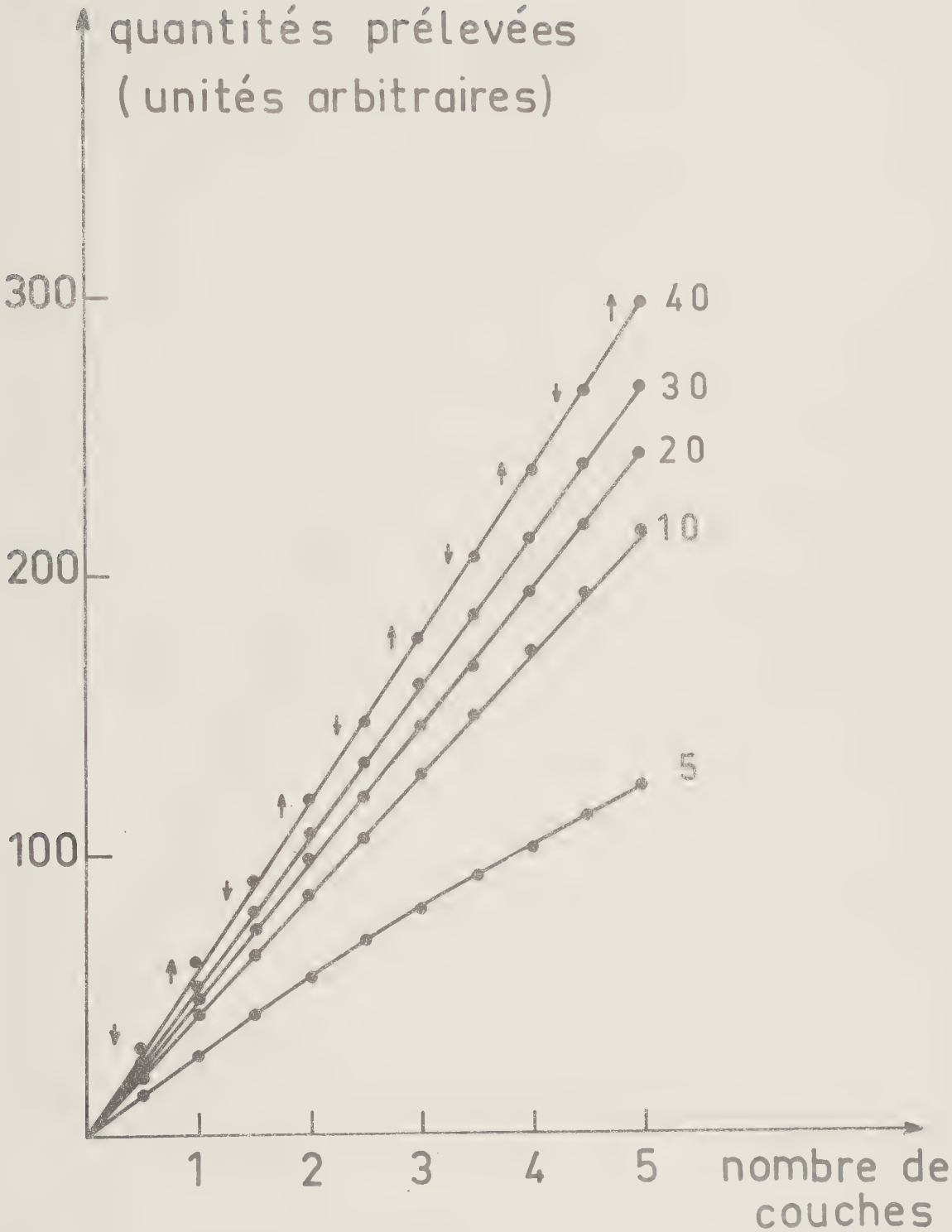
Le transfert de couches multiples de stéarate ne peut avoir lieu, de façon notable, que si la pression est comprise dans un intervalle dont l'amplitude dépend de la composition et la nature du film monomoléculaire.

Nous donnons ici, à titre d'exemple, les résultats de l'étude de l'influence de la pression sur le prélèvement de couches multiples de stéarate de baryum à partir d'un support aqueux à pH = 7 contenant 10^{-4} mole/l d'ions Ba^{++} et de couches multiples de stéarate de sodium prélevées à pH = 7,5 contenant environ 10^{-5} mole/l d'ions Na^{+}.

L'allure des courbes de prélèvement montre que les couches prélevées sont sensiblement du "type Y" sauf à très faible pression, pour le stéarate de sodium, fig. (7 et 8). Les pentes décroissantes des courbes de prélèvement montrent que le taux de prélèvement diminue un peu avec la pression dans l'intervalle 40 - 10 dynes/cm et que sa décroissance s'accélère aux basses pressions. Les valeurs du taux de prélèvement à différentes pressions sont regroupées dans le tableau (I).

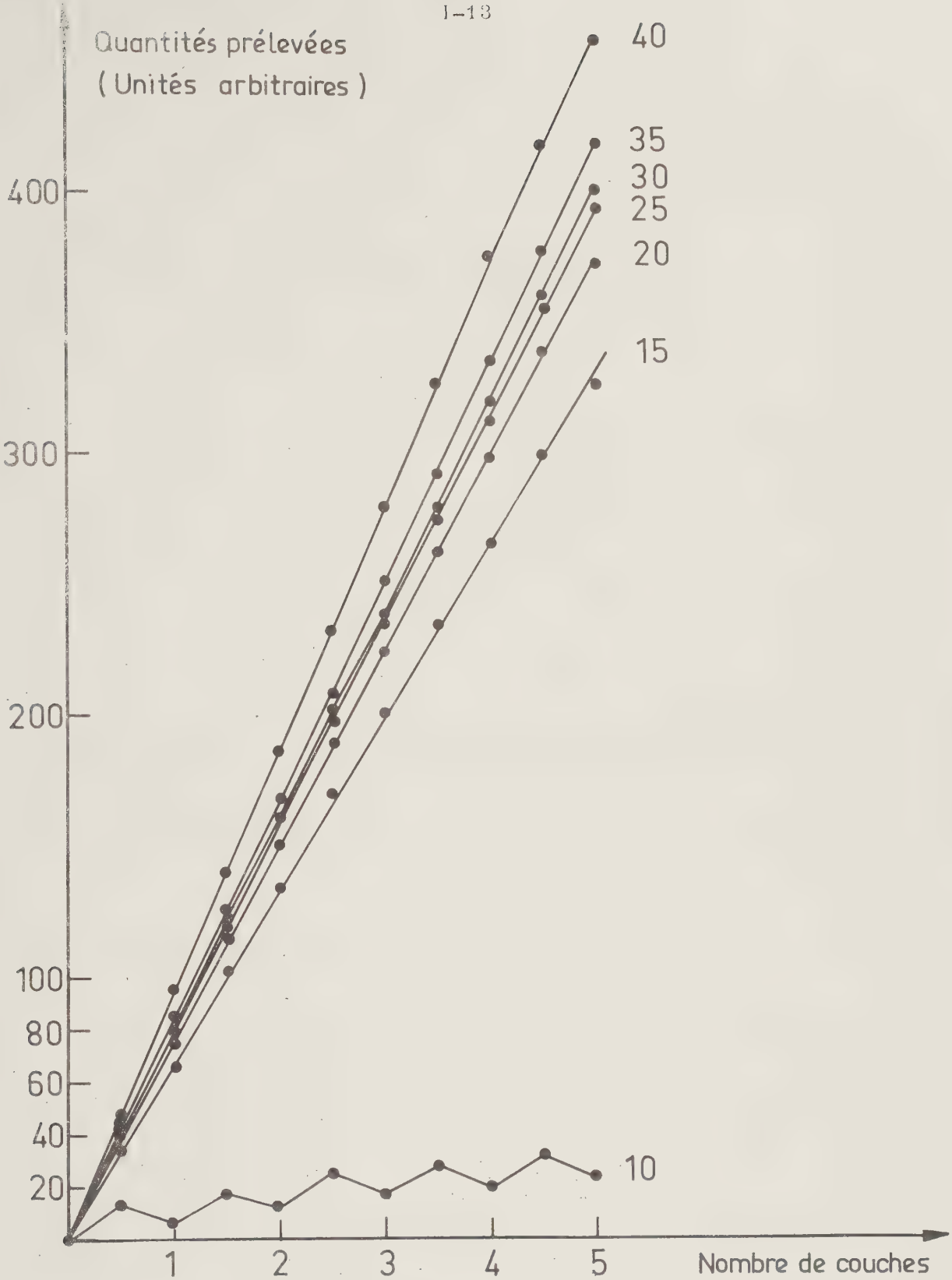
Isothermes (π-A) d'un film d'acide stéarique étalé à la surface d'un support aqueux contenant 10^{-4} mole/l d'ions Ba^{++} pour des pH variant de 4 à 10 (pH indiqués sur les courbes).

Fig. 6



Courbe de prélèvement de stéarate de baryum $C_{Ba^{++}} = 10^{-4}$ mole/l
pH = 7. Le nombre à coté de chaque courbe indique en dynes/cm,
la pression de prélèvement.

Fig. 7



Courbe de prélèvement de stéarate de sodium $C_{Na^+} \simeq 10^{-5}$ mole/l pH = 7,5. Le nombre à côté de chaque courbe indique en dynes/cm, la pression de prélèvement.

Fig. 8

TABLEAU (I)

pH = 7 ; $C_{Ba^{++}} = 10^{-4}$ M			pH = 7,5 ; $C_{Na^{+}} \simeq 10^{-5}$ M		
Pression dynes/cm	T_i (taux à l'immersion)	T_e (taux à l'émersion)	Pression dynes/cm	T_i	T_e
5	0,5	0,5	5	-	-
10	0,8	0,9	10	0,4 (*)	perd
			15	1	0,9
20	0,9	1	20	1	1
			25	1	1
30	1	1	30	1	1
			35	1	1
40	1	1	40	1	1
$\frac{\Delta T}{T} = 0,1$					

c)- Cas des basses pressions

A faible pression (10 dynes/cm et en dessous), la lame perd partiellement ou totalement à l'émersion ce qu'elle avait prélevé à l'immersion précédente, fig. (7). Toutefois, si la lame est recouverte d'au moins une dizaine de couches prélevées à pression relativement élevée (25 dynes/cm par exemple), le prélèvement à très faible pression devient possible, fig. (6). Dans tous les cas, si $P \leqslant 10$ dynes/cm le taux de prélèvement est très inférieur à l'unité.

Les "pertes" de stéarate à la première immersion par une lame hydrophile ou à la première émersion par une lame hydrophobe pourraient s'expliquer à partir de l'hypothèse de création

(*) Cette série de prélèvements a été effectuée sur des lames de verre chromées (premier prélèvement à l'immersion).

de ponts faite au paragraphe A) 3°).

Lorsque la pression de prélèvement est inférieure à 10 dynes/cm, les isothermes de la figure (5) montrent que l'aire moléculaire augmente et les forces de Van der Waals dont l'intensité diminue très rapidement lorsque la distance entre molécules croît, ne permettraient plus la création de "ponts" suffisamment solides. Une partie des molécules se détacherait de la lame au cours de l'immersion (ou émersion) suivante.

Le fait que le prélèvement sans "pertes" à très faible pression devienne possible sur un nombre suffisant de couches prélevées à pression plus élevée, semble confirmer notre explication. En effet, les premières couches "combleraient" progressivement les inégalités de surface de la lame, ce qui permettrait aux molécules prélevées à faible pression de s'accrocher à la couche précédente, sans création de ponts. Cependant, des forces latérales semblent indispensables pour que le prélèvement ait lieu, même si leur intensité est faible. Leur rôle peut être mis en évidence d'une autre façon.

L'acide octadécène 9 oïque, acide gras insaturé à 18 carbones possède une double liaison au milieu de la chaîne carbonée. L'isomère cis, appelé communément acide oléique, possède une chaîne carbonée "coudée" au niveau de la double liaison d'un angle de l'ordre de 38°. La forme des chaînes carbonées interdit, pour des raisons stériques, un rapprochement suffisant des chaînes et l'apparition de forces latérales assez intenses. Par contre, les deux parties de la chaîne de l'acide élaïdique (isomète trans) sont pratiquement dans le prolongement l'une de l'autre. Les élaïdates peuvent être prélevés, en couches de Langmuir-Blodgett comme les stéarates, alors que les oléates ne semblent jusqu'ici pouvoir se prélever quelle que soit la pression.

Le faible taux de prélèvement ($T < 1$) à basse pression pourrait s'expliquer d'une autre manière.

L'angle de raccordement θ, fig.(9 a) pour une lame qui plonge dans une solution aqueuse est lié à la tension superficielle γ de cette solution par la relation $\tau = \gamma \cos \theta$, τ étant le travail qu'il faut fournir pour démouiller l'unité de surface

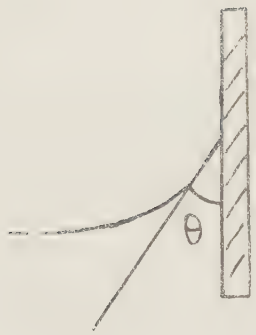


fig. (9a)

de la lame. Si l'on recouvre la surface de l'eau, de tension superficielle γ_o, avec un film monomoléculaire dont la pression est π, la tension superficielle devient $\gamma = \gamma_o - \pi$ Par ailleurs, τ varie peu avec la pression car le travail de démouillage dépend de l'aire moléculaire A qui varie assez peu avec la pression (si $\pi > 5$ dynes/cm) ainsi que l'on peut le voir sur les courbes $\pi = f(A)$ de la figure (6). Donc si π est grand, γ ainsi que θ sont petits : les molécules se présentent "sous un angle favorable" au prélèvement fig.(9b). A l'inverse, si la pression est faible, θ est grand (fig (9 c)) et les molécules se présentent sous un angle peu favorable au transfert. Ceci pourrait expliquer un taux de prélèvement < 1.

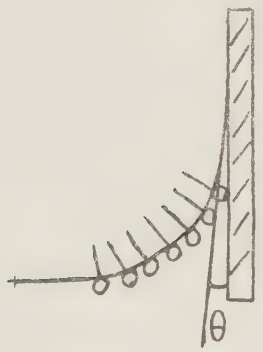


fig. (9b)

d) Cas des pressions élevées.

Quelle que soit la nature du film monomoléculaire la pression qui limite le prélèvement, est la pression de "collapse". Au-délà de cette pression, le film à l'état solide se "casse" et les "morceaux" se chevauchent. Dans le cas des stéarates la pression de collapse est de l'ordre de 40 dynes/cm.

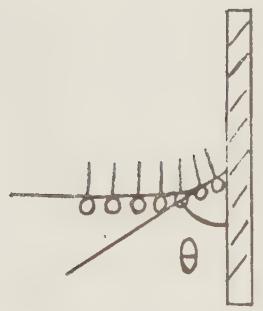


fig. (9c)

Toutefois, aux pH faibles, le prélèvement est limité par une "pression de saturation", bien plus faible que la pression de collapse, au-délà de laquelle il n'est pas possible de comprimer le film. A pH = 2 par exemple, (5) à partir d'une pression de l'ordre de 20 dynes/cm, ou même inférieure, on constate quelques minutes après l'étalement que le "piston" commence à avancer, ce qui signifie que la pression superficielle tend à diminuer. Il ne s'agit pas d'une désorption car ce phénomène s'amplifie au cours du temps, alors qu'au contraire, la désorption tend à se stabiliser. De plus la désorption n'apparaît qu'à des pH beaucoup plus élevés. Enfin, si l'on augmente l'aire

offerte au film (en faisant reculer le "piston" au maximum), on constate qu'au bout de quelques heures, il se"réetale" presque complètement. A titre d'exemple, la figure (10) indique, en unités arbitraires, l'avance du piston en fonction du temps, à pH = 2 et sous une pression de 27 dynes/cm.

Selon HONIG et ses collaborateurs (6) qui ont retrouvé la courbe de la figure (10), sans toutefois préciser dans quelles conditions de pH, son allure quasi exponentielle serait due à un collapse "autocatalytique". Mais le phénomène étant presque entièrement reversible (ce qui n'est pas le cas pour un collapse), nous pensons qu'il s'agirait plutôt, ainsi que l'ont suggéré B. SIMS et G.ZOGRAFI (49) d'une cristallisation (réversible)à trois dimensions de l'acide stéarique.

e) - Modification du type de couches avec la pression.

Pour terminer, signalons que des auteurs font état d'un changement du type de couches prélevées, en fonction de la pression. Ainsi, L. DENARD (50) aurait prélevé à pH = 2, des couches X à la pression de 19 dynes/cm et des couches Y à des pressions supérieures à 25 dynes/cm.

Nous n'avons jamais observé un tel phénomène. Toutefois, on observe souvent des couches qui ne sont ni X ni Y mais à "tendance X" ($T_e < T_i$), que nous appellerons "couches X-Y". On prélève ce type de couches par exemple à pH = 7,5 sous une pression de 25 dynes/cm, si le support aqueux contient des ions Pb^{++} fig. (11). Dans ce cas, si l'on abaisse la pression il y a une accentuation de la "tendance X", c'est-à-dire que le prélèment à l'émersion diminue. Selon C. VOGEL (13) en abaissant suffisamment la pression, il est possible de prélever des véritables couches X de stéarate de plomb.

f)- Conclusion.

Au délà de 15 dynes/cm l'augmentation de la pression

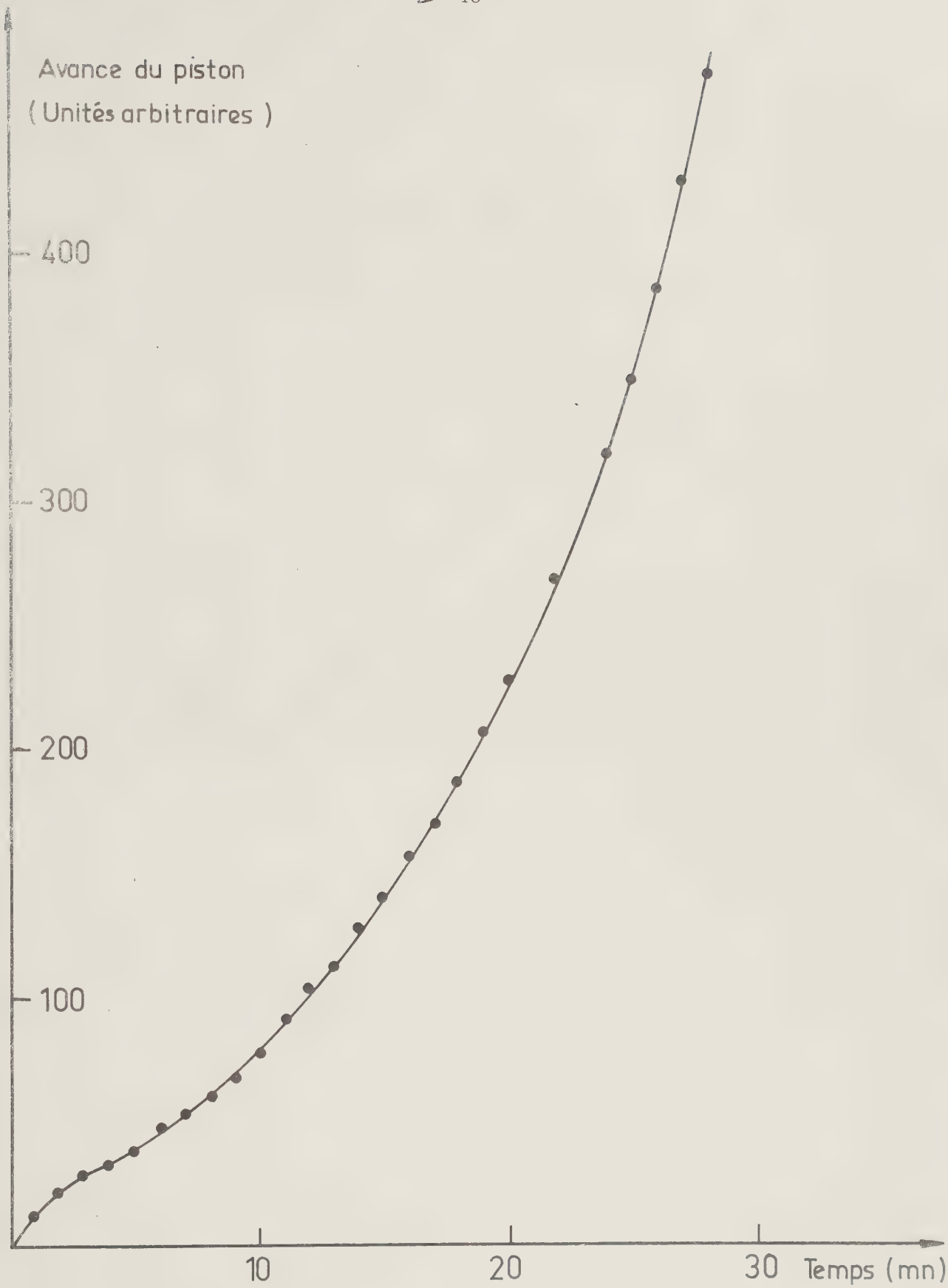

Avance du piston
(Unités arbitraires)
400
300
200
100
10
20
30
Temps (mn)

Fig. 10

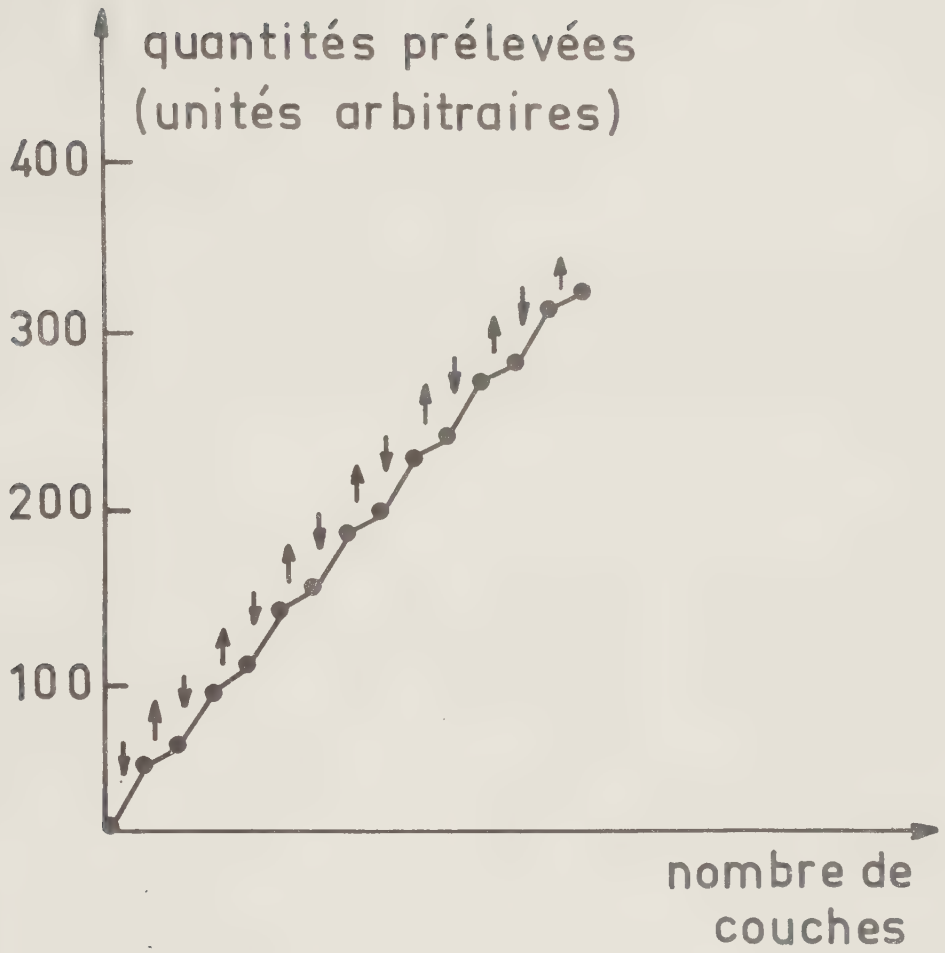


Fig. 11 : Couches X-Y de stéarate de plomb prélevées à pH = 7,5.

ne semble avoir qu'une très faible incidence sur le prélèvement (5) (légère augmentation du taux), si toutefois sa valeur reste inférieure à une "limite", au dessus de laquelle le prélèvement de couches monomoléculaires devient impossible. C'est bien ce que confirment HONIG et ses collaborateurs (6) qui font remarquer que "pour les films condensés la pression n'est pas un paramètre prépondérant".

2°) Influence du pH

Sauf indication contraire, la concentration cationique du support aqueux a été déterminée uniquement par la quantité de soude ou d'acide chlorhydrique nécessaire pour ajuster la valeur du pH.

a) - pH très bas

Aux pH très bas, quel que soit le cation présent(*), l'existence "d'une pression de saturation", dont la valeur est inférieure à 20 dynes/cm, rend difficile tout prélèvement. Nous avons essayé d'abaisser progressivement la pression à partir de 20 dynes/cm, de manière à prélever à une pression inférieure à la pression de saturation. En fait, en opérant de cette façon, on arrive dans la région des "faibles pressions" (voir paragraphe précédent) où le prélèvement est incertain sans pour autant avoir la certitude d'être à une pression inférieure à la pression de saturation. Toutefois, comme le phénomène de "cristallisation" ne se déclanche en général que quelques minutes après l'étalement, il est possible de prélever quelques couches qui sont du type Y. Le taux de prélèvement, difficile à mesurer, semble être voisin de l'unité.

b) - pH moyens et élevés

Lorsque l'on augmente le pH, le phénomène de "pression de saturation" disparait parce que la composition du film change. En effet, au fur et à mesure que le pH augmente la proportion d'acide stéarique diminue au profit du stéarate et la compression du film se fait sans difficulté.

(*) Cela n'est pas étonnant car aux pH très bas, il est probable que l'on prélève essentiellement de l'acide stéarique.

Cependant les phénomènes observés sont différents, suivant la valence du cation présent dans le support aqueux.

α) Cas des cations monovalents

Dans le cas du cation monovalent Na^+, l'aspect des couches multiples est assez irrégulier. Il est possible que l'irrégularité du prélèvement soit liée au fait que la lame émerge généralement du support aqueux recouverte d'une pellicule d'eau sur toute sa surface. Il n'est possible de prélever une nouvelle couche qu'après avoir attendu le temps nécessaire pour que la lame s'essore ou que l'eau s'évapore.

Aux pH moyens le type de prélèvement observé a toujours été sensiblement Y, à la précision de nos mesures.

A des pH supérieurs à 9,5 la mesure des quantités de stéarate prélevées devient difficile par suite d'une désorption très importante. Il semble cependant que jusqu'à pH 10,5 tout au moins le prélèvement soit du type Y, figure (12).

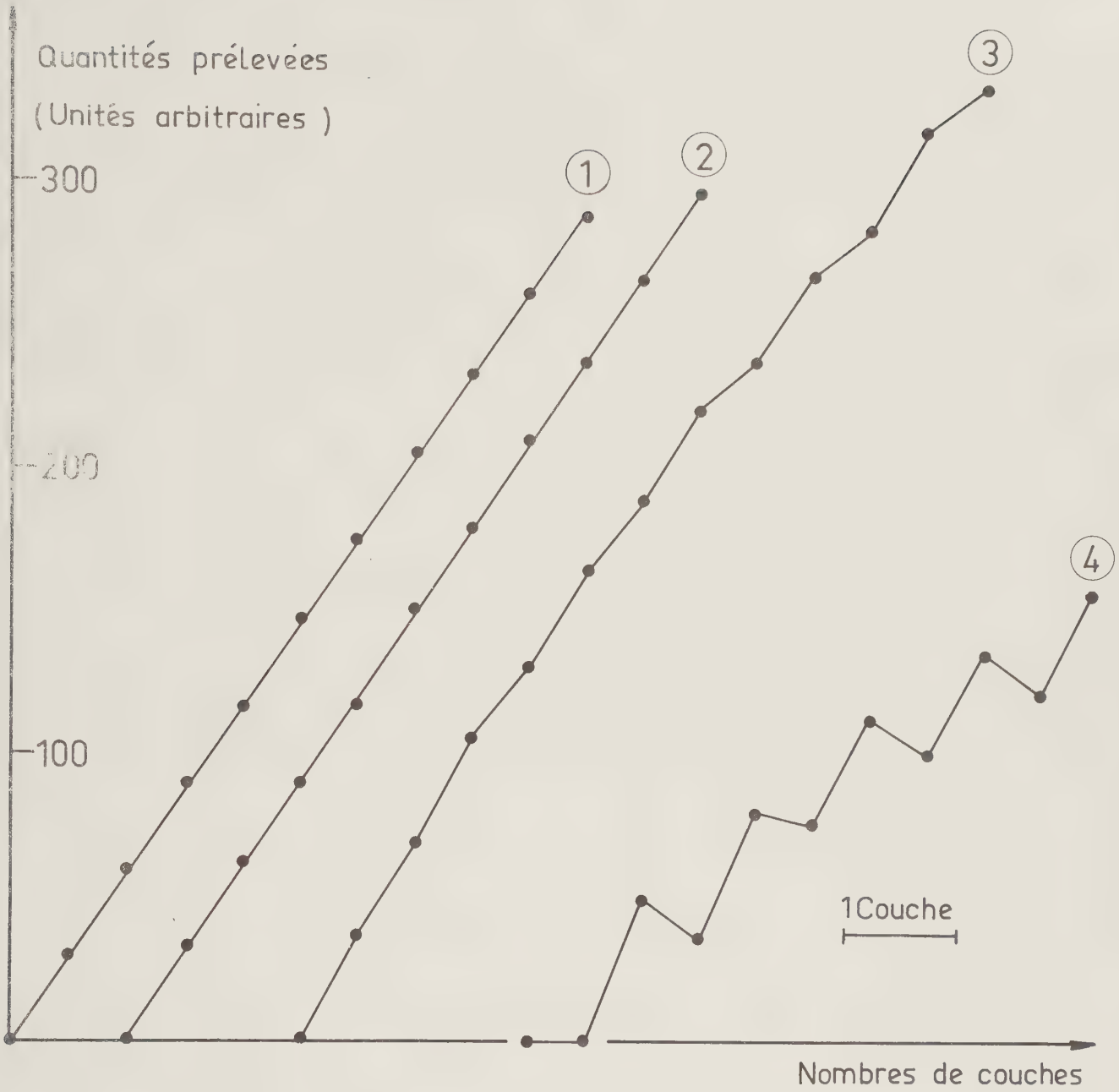
A pH 13, la très grande "mouillabilité" des cou prélevées ajoutée à une désorption "galopante" rend toute m des quantités prélevées extrêmement difficile. Nous donnons courbe 4 de la figure (12), sous toute réserve.

Le taux de prélèvement des couches multiples de st de sodium a été mesuré à pH=7,5. Nous avons trouvé une valeur sensiblement égale à 1, aux incertitudes de mesure près. Quelques essais faits en présence d'ions Cs^+ ont donné des résultats analogues aux précédents.

β) Cas des cations bivalents

Sauf indication contraire la concentration des cations bivalents dans le support aqueux est 10^{-4} mole/l.

Pour tous les cations bivalents que nous avons étudiés systématiquement (Ba^{++}, Pb^{++}, Cd^{++}), l'échelle des pH peut être partagée en deux intervalles par une valeur du pH que nous noterons pH XY.



courbe (1) : pH = 7,5
' (2) : pH = 9,2
' (3) : pH = 10,5
' (4) : pH = 13

Pression de prélèvement : 25 dynes/cm

Les origines sont décalées pour des raisons de clarté.

Fig. 12

Si pH < pH_{XY} les couches prélevées sont du type Y fig (13). Aux incertitudes près le taux de prélèvement est sensiblement égal à 1 (voir tableau (II)).

Si pH > pH_{XY}, les deux ou trois premières couches sont du type Y mais pour les six ou huit suivantes, la quantité de film prélevée à l'émersion diminue, puis après une dizaine de couches se stabilise à une valeur nettement inférieure aux quantités de film prélevées à l'immersion, fig. (13).

A titre d'exemple la fig. (14) donne la courbe de prélèvement des dix premières couches à partir d'un support aqueux contenant de l'acétate de plomb, à pH = 7,2. Si l'on fait abstraction des huit premières couches, nous sommes en présence d'un prélèvement du type X-Y.

Le taux de prélèvement à l'émersion a toujours une valeur inférieure à l'unité, qui reste constante tout au long d'un prélèvement donné. De ce point de vue le taux de prélèvement à l'émersion est reproductible.

Tableau (II)

Cation	Ba^{++}		Cd^{++}		Pb^{++}	
pH_{XY}	10,3 (*) 9,3		5,5		4,5	
pH	7	9,8	5,3	7	4,2	7,3
T_i	1	1	1	1	1	1
T_e	1	0,4	1	0,2	1	0,3
	$\frac{\Delta T}{T} \simeq 0,1$					

$\Delta pH_{XY} \simeq 0,2$ si $pH_o > 8$

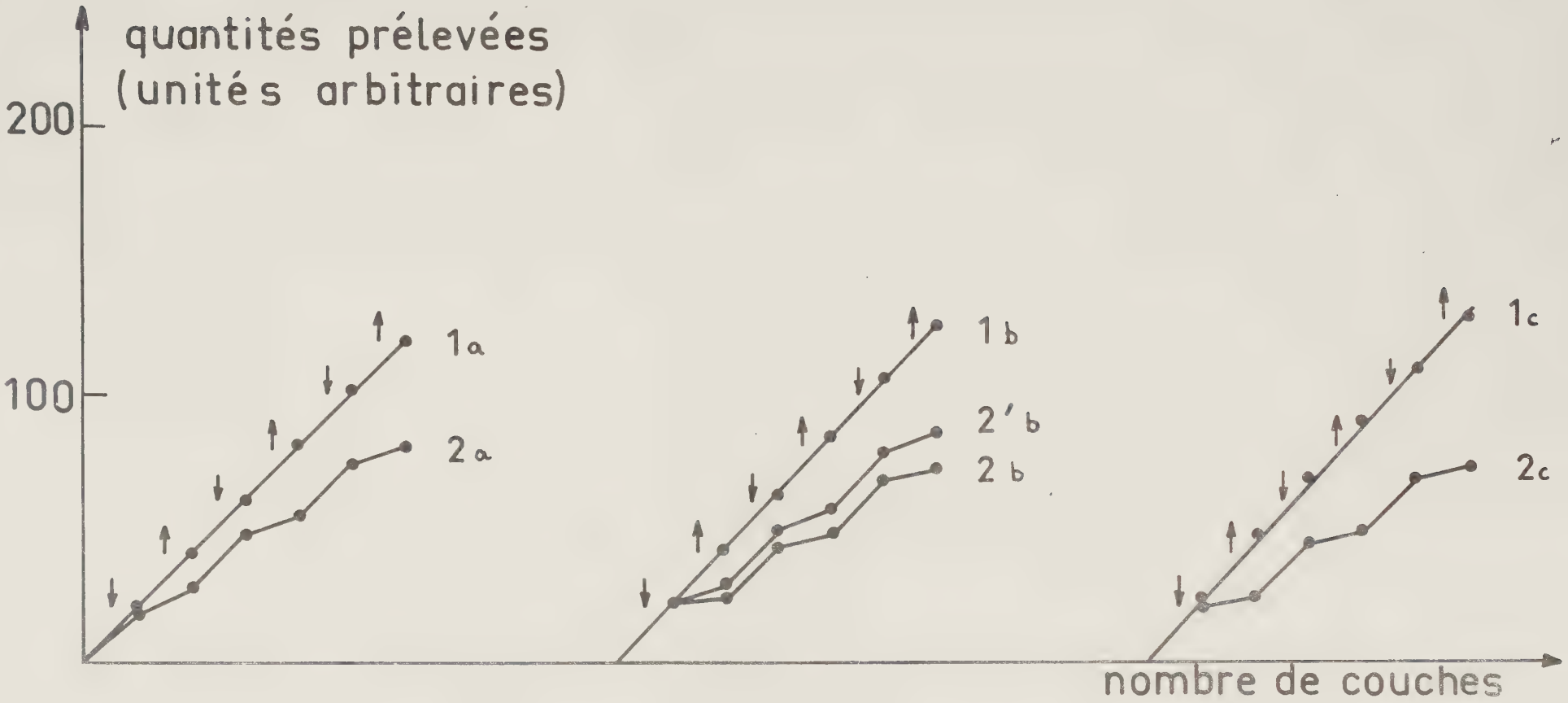
$\Delta pH_{XY} \simeq 0,1$ si $pH_o < 8$

(*) $pH_{XY} = 10,3$ lorsque le pH est ajusté avec $Ba(OH)_2$

$pH_{XY} = 9,3$ lorsque le pH est ajusté avec NaOH

Fig. (13) Courbes de prélèvement de stéarates de baryum, cadmium et plomb.

Les origines sont décalées pour des raisons de clarté.



1a : $C_{Ba}^{++} = 10^{-4}$ mole/l
pH = 5,8

2a : $C_{Ba}^{++} = 10^{-4}$ mole/l
pH = 9,8
$\boxed{pH_{XY} = 9,3}$

1b : $C_{Cd}^{++} = 10^{-4}$ mole/l
pH = 5,2

2b et 2b' $\left\{\begin{array}{l} C_{Cd}^{++} = 10^{-4} \text{ mole/l} \\ pH = 7 \end{array}\right.$
$\boxed{pH_{XY} = 5,5}$

1c : $C_{Pb}^{++} = 10^{-4}$ mole/l
pH = 4,2

2c : $C_{Pb}^{++} = 10^{-4}$ mole/l
pH = 7,5
$\boxed{pH_{XY} = 4,5}$

les pH basiques ont été ajustés avec de la soude.

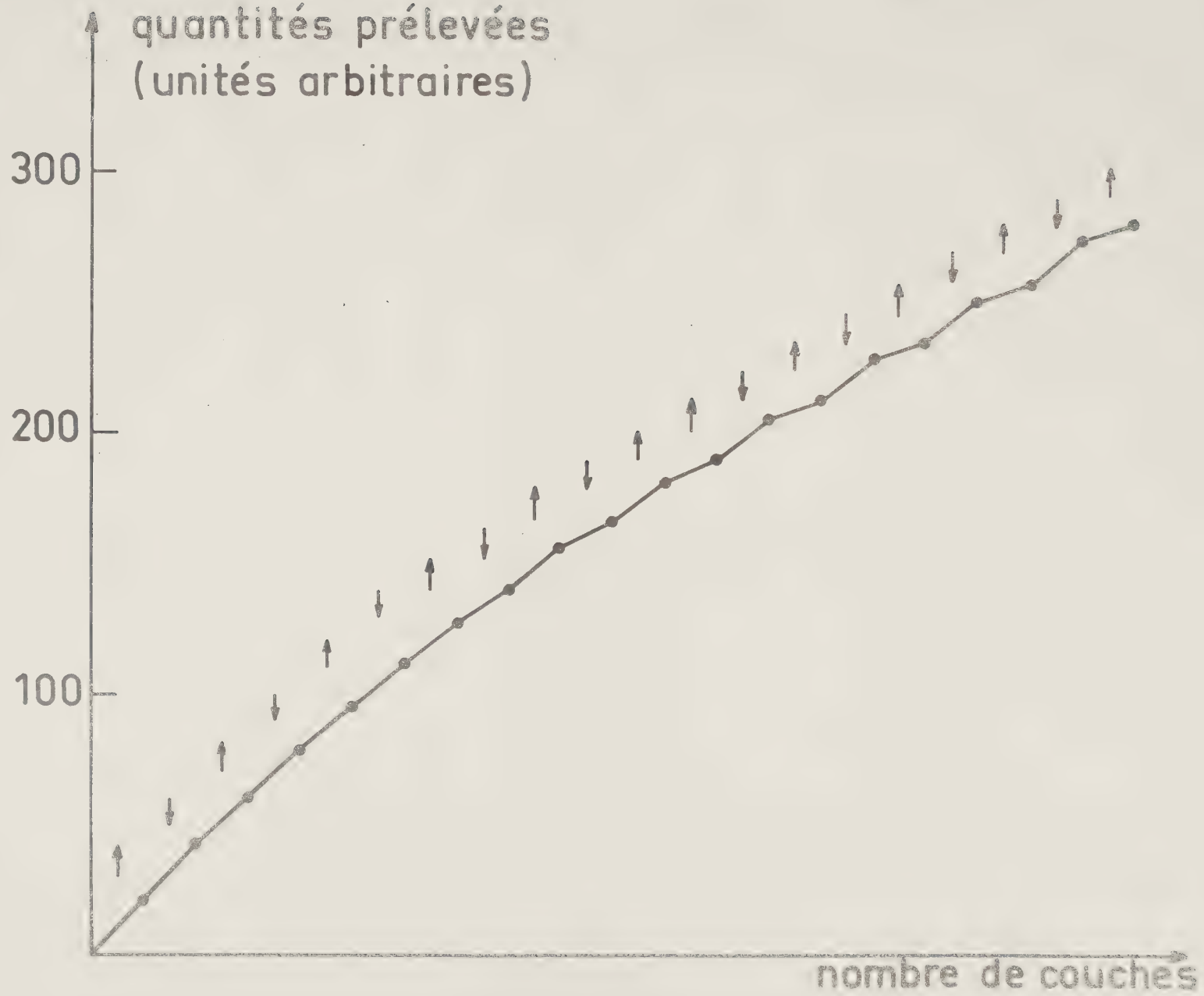


Fig. Courbe de prélèvement des dix premières couches de stéarate de plomb à pH = 7,2.

Par contre, si l'on recommence le prélèvement sur une autre lame apparemment identique, dans des conditions identiques, le taux de prélèvement à l'émersion peut être différent du précédent. Dans ce sens, le taux de prélèvement à l'émersion n'est pas reproductible. Ajoutons encore que le prélèvement à l'émersion se fait par "à coups" ce qui se traduit par un avancement irrégulier du compteur de prélèvement. C'est pourquoi les taux de prélèvement à l'émersion (tableau (II)) ne sont donnés qu'à titre indicatif. A titre d'exemple les courbes 2b et 2'b de la figure (13) correspondent à des prélèvements X-Y au Cd^{++} dans des conditions apparemment identiques. On constate que les prélèvements à l'émersion sont différents.

3°) Influence de la nature du cation.

L'influence sur le prélèvement de la nature de chaque cation bivalent se manifeste par une valeur du pH_{XY} différente. On peut remarquer (voir tableau (II)), que ces valeurs sont très différentes suivant la nature du cation. De plus, la valeur du pH_{XY} est d'autant plus élevée que le cation a une plus grande tendance a se lier par des liaisons ioniques.

4°) Influence de la concentration cationique du support aqueux

Lorsque le support aqueux ne contient pas d'autre cations que Na^{+}, l'augmentation de la concentration se manifeste par l'augmentation de la "mouillabilité" de la lame, qui émerge du support auqueux recouverte d'une pellicule d'eau sur toute sa surface.

Il n'est pas aisé de mettre en évidence l'influence de la concentration des cations bivalents par des simples mesures du prélèvement. Nous nous contenterons donc de faire quelques remarques à propos des couches de stéarate de cadmium par exemple.

En présence d'une concentration de 10^{-4} mole/l d'ions Cd^{++} à pH = 5,3 on prélève des couches Y, alors que à ce même pH mais en présence de 10^{-2} mole/l d'ions Cd^{++} on prélève des couches

qui ont une tendance X-Y. Cette question importante sera étudiée ultérieurement de façon plus détaillée, au moyen d'autres techniques qui nous permettront de relier, dans un premier temps qualitativement, l'influence de la concentration cationique sur la composition des couches multiples.

La présence d'une concentration importante de cations monovalents dans une solution de cations bivalents peut modifier le pH_{XY} caractéristique du cation bivalent, l'aspect des couches prélevées et leur mouillabilité.

En effet si l'on prélève des couches de stéarate de baryum ($C_{Ba}^{++} = 10^{-4}M$) en ajustant le pH avec de la soude, on constate que la valeur du pH_{XY} est abaissée à environ 9,3 alors qu'elle était de l'ordre de 10,3 en l'absence d'ions Na^+ (pH ajusté avec $Ba(OH)_2$). De plus les couches X-Y prélevées en présence d'ions Na^+, à pH > 9,3 ont un aspect "laiteux" très caractéristique et sont plus ou moins mouillables, alors qu'en absence d'ions Na^+ à des pH > 10,3, elles ont l'aspect habituel des couches multiples de cations bivalents et ne présentent aucune mouillabilité.

La présence d'une quantité importante d'ions Na^+ ne modifie pas considérablement l'aspect des couches de stéarate de cadmium, mais les rend mouillables. C'est ce que l'on observe par exemple en prélèvant à partir d'un support aqueux contenant 10^{-4} mole/l d'ions Cd^{++} et 10^{-2} mole/l d'ions Na^+. Il semble donc qu'à concentration suffisante des molécules de stéarate de sodium soient prélevées en même temps que le stéarate de baryum ou de cadmium. Par contre des couches de stéarate de plomb ($C_{Pb}^{++} = 10^{-4}M$) prélevées à pH = 7,5 en présence d'une concentration aussi élevée que 10^{-1} mole/litre d'ions Na^+ émergent du support aqueux parfaitement sèches et ne subissent aucune modification de leur aspect.

L'ensemble de ces résultats pose le problème de l'adsorption spécifique des cations. Cette question sera étudiée ultérieurement au moyen d'une autre technique.

5°) Influence du temps d'immersion entre deux prélèvements successifs.

BLODGETT a fait remarquer que la quantité de stéarate de calcium prélevée à l'émersion au cours de prélèvements du

"type X-Y" est d'autant plus faible que la lame séjourne plus longtemps sous la solution aqueuse, avant d'émerger. HONIG et coll. (6) ont observé le même phénomène pour des couches "X-Y" d'arachidate de cadmium.

Nous avons laissé immergée une lame comportant plusieurs couches Y de stéarate de baryum prélevées à pH = 7 pendant des intervalles de temps variant entre 5 minutes et 2 heures avant d'effectuer un nouveau prélèvement à l'émersion. Dans aucun cas nous n'avons observé une modification des quantités de film prélevées par rapport à celles enregistrées au cours d'un prélèvement continu. Nous avons recommencé la même expérience, mais cette fois avec des couches de stéarate de plomb prélevées à pH 6 qui sont, ainsi que nous l'avons dit précédemment, Y au départ, et qui se transforment progressivement en X-Y.

La courbe (1) de la figure (15) correspond à un prélèvement continu, effectué dans les conditions habituelles. On voit le "caractère X" apparaître progressivement au cours du prélèvement. Par contre, la courbe (2) correspond à un prélèvement avec une interruption de 10 minutes après la troisième immersion, et une autre également de 10 minutes après la sixième immersion. Après chacune des interruptions on observe une accentuation brusque du "caractère X" c'est-à-dire une nette diminution des quantités du film prélevées à l'émersion qui suit l'interruption. En fait l'apparition du caractère X-Y dépend du temps d'immersion de la lame. Si on laisse la lame immergée assez longtemps, pendant une demi-heure par exemple fig. (15), courbe 3, le caractère X-Y "définitif" est acquis dès l'émersion suivante, autrement dit les quantités prélevées ne seront plus modifiées au cours du prélèvement des couches suivantes. A l'inverse si l'on prélève très vite, (3 à 4 fois plus vite qu'habituellement) le caractère X-Y "définitif" n'apparaît qu'après avoir prélevé 25 à 30 couches.

6°) Réalisation de "couches X pures".

Bien que plusieurs chercheurs fassent état de prélèvement de couches X,(3,13,20)nous n'avons jamais observé un prélèvement rigoureusement nul à l'émersion. Nous avons donc cru prélever

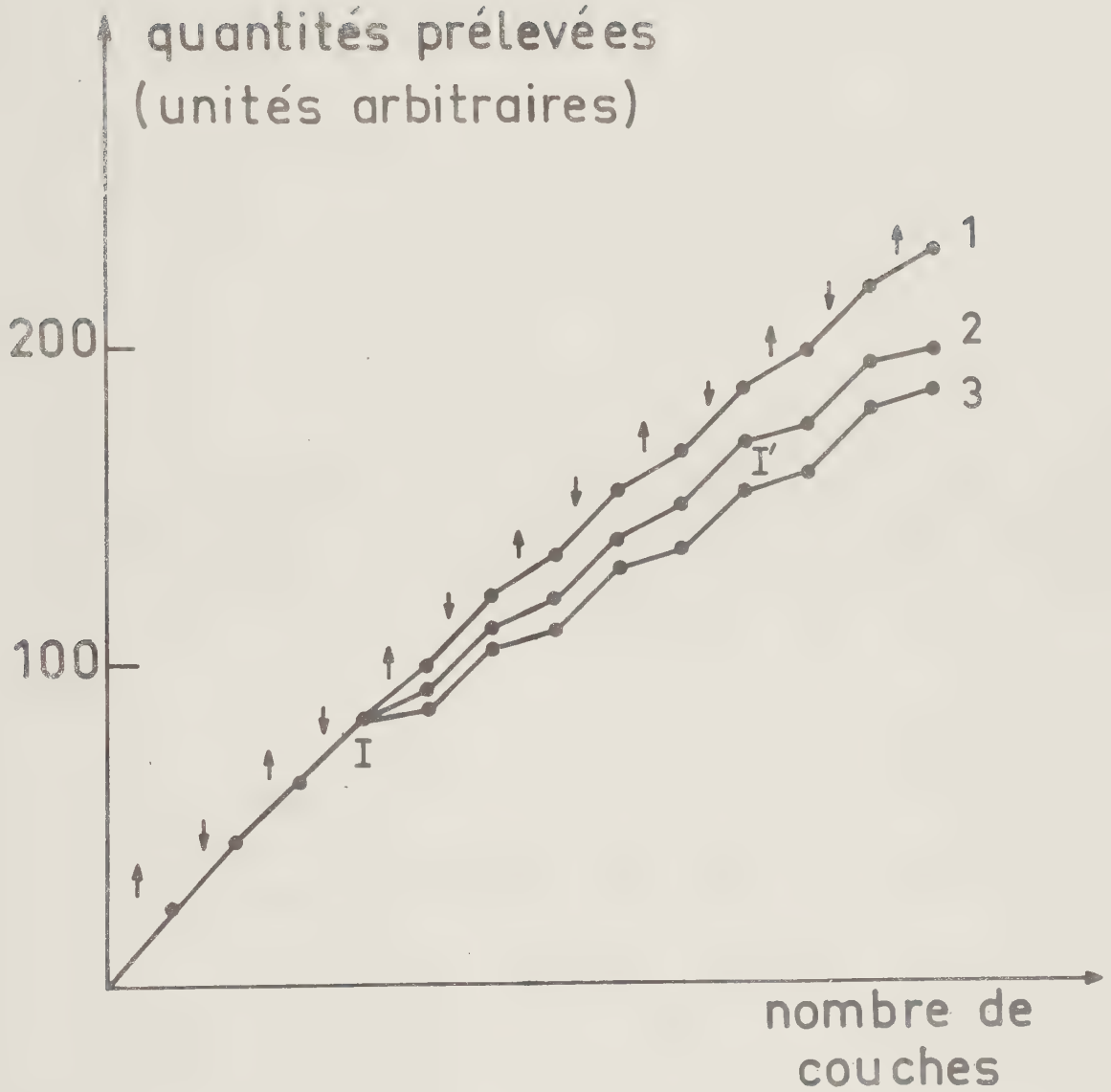


Fig. 15 Courbe 1 : prélèvement continu

Courbe 2 : aux points I et I', la lame est restée immergée pendant 10 minutes.

Courbe 3 : au point I, la lame est restée immergée 30 minutes.

toujours des couches X-Y.

Cependant un doute peut subsister sur le type exact de ces couches. En effet, il y a toujours une légère désorption aux pH moyens et basiques et il est très difficile de savoir si l'avance du piston est due à ce phénomène ou à un léger prélèvement à l'émersion. Or il est intéressant, pour la compréhension de la structure des couches multiples, de savoir si la lame prélève nécessairement des quantités d'acide même très faibles à l'émersion, ou si elle peut ne rien prélever du tout. Nous avons donc modifié le mode de prélèvement pour nous affranchir de cette incertitude. Avant l'étalement du film un anneau en verre est placé au fond de la cuve sous la lame de prélèvement (fig.16 a). On étale le film, on règle la pression en procédant de la manière habituelle et on immerge la lame qui prélève une portion du film. Lorsque la lame est en fin de course et juste avant qu'elle ne commence à remonter, on arrête le moteur de prélèvement. On soulève alors l'anneau de verre qui était au fond de la cuve de manière à isoler une petite surface de film autour de la lame de prélèvement (fig. 16b). On nettoie très soigneusement la surface ainsi isolée jusqu'à disparition du film. On vérifie la propreté selon la méthode classique, en saupoudrant avec du talc calciné : lorsque le talc s'étale uniformément la surface de l'eau est débarrassée de toute trace d'acide stéarique. Alors seulement on fait émerger la lame du "bain". Puis, on redescend l'anneau au fond de la cuve et après avoir de nouveau comprimé le film à la pression choisie on prélève une nouvelle portion de film. Nous appelons les couches ainsi prélevées "couches X pures" (5).

Le principal inconvénient de cette méthode est que, la lame étant isolée pendant l'émersion, il est difficile de savoir si elle rend partiellement ou totalement au milieu aqueux ce qu'elle avait prélevé à l'immersion, autrement dit si la lame a réellement prélevé une couche X. Il est théoriquement possible de s'en rendre compte en vérifiant la propreté de la surface à l'aide de talc mais il est difficile de saupoudrer la surface isolée sans risquer de salir la lame. C'est pour cette raison que nous avons préféré procéder autrement. Il est possible de s'assurer que la lame est effectivement

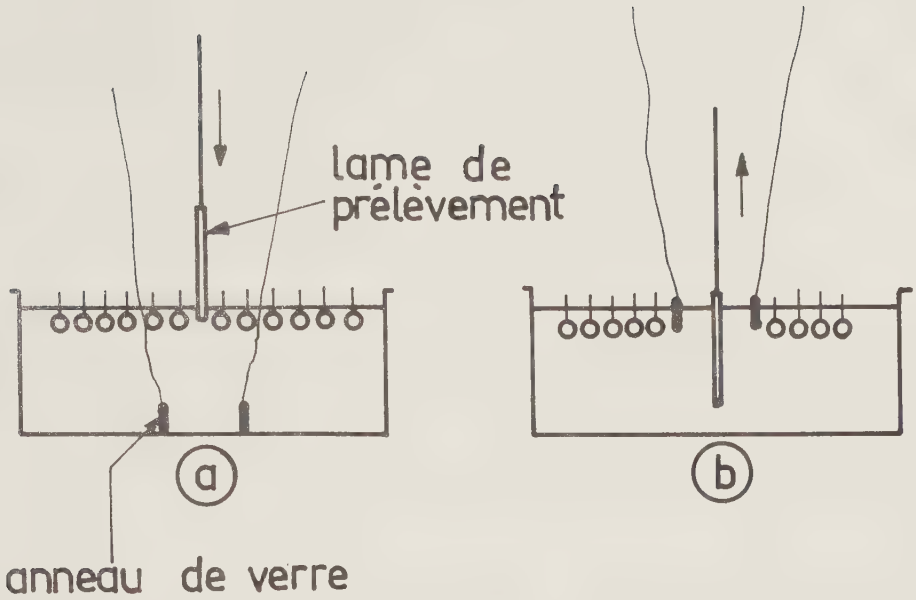


Fig. 16

recouverte de couches en observant les changements de couleur d'interférences très caractéristiques qu'elle présente au fur et à mesure de l'augmentation du nombre de couches. En effet à partir de la troisième ou quatrième couche le prélèvement sur lames chromées devient visible. La lame devient marron clair à partir de sept couches, puis elle devient marron foncé, bleu, violet, etc... Nous avons essayé de prélever des"couches X pures" de stéarates d'ions bivalents à partir de films étalés sur des supports aqueux de pH compris entre 2 et 11.

Les premiers essais de prélèvement de "couches X pures" de stéarate de cations bivalents ont été faits avec le stéarate de Pb (5) à pH = 7,5 sous une pression de 35 dynes/cm. Le prélèvement obtenu est extrêmement régulier (fig. 17) et les couches deviennent visibles après trois ou quatre immersions.

Une étude systématique du prélèvement de couches X pures de stéarates de cations bivalents a montré que pour le baryum, le cadmium et le plomb le prélèvement "X pur" n'est possible, que si dans les"conditions habituelles" le prélèvement est du type X-Y, autrement dit $pH > pH_{XY}$.

Si $pH < pH_{XY}$, il n'y a aucune trace sur la lame même après vingt immersions successives. Nous avons ainsi été amenés à conclure que la lame perd à l'émersion tout le film qu'elle avait prélevé à l'immersion précédente. L'impossibilité de prélever des "couches X pures" peut avoir deux causes : ou bien la couche prélevée à la première immersion se "décroche" lorsque à l'émersion la lame traverse l'interface eau-air, ou bien la couche prélevée à la première immersion ne peut fixer une nouvelle couche également prélevée à l'immersion. Au lieu de prélever directement sur le chrome, nous avons essayé "d'accrocher" la première "couche X pure" sur des couches Y. Après avoir prélevé trois couches Y sur toute la surface chromée de la lame nous avons essayé de prélever des couches X pures sur une hauteur égale au trois quart de la lame. Si, dans ces conditions, on prélève des "couches X pures" on devrait observer une différence de couleur très nette entre la partie supérieure de la lame ne comportant que les trois couches Y, et la partie inférieure de la lame comportant en plus les "couches X pures". Après dix immersions successives nous n'avons observé

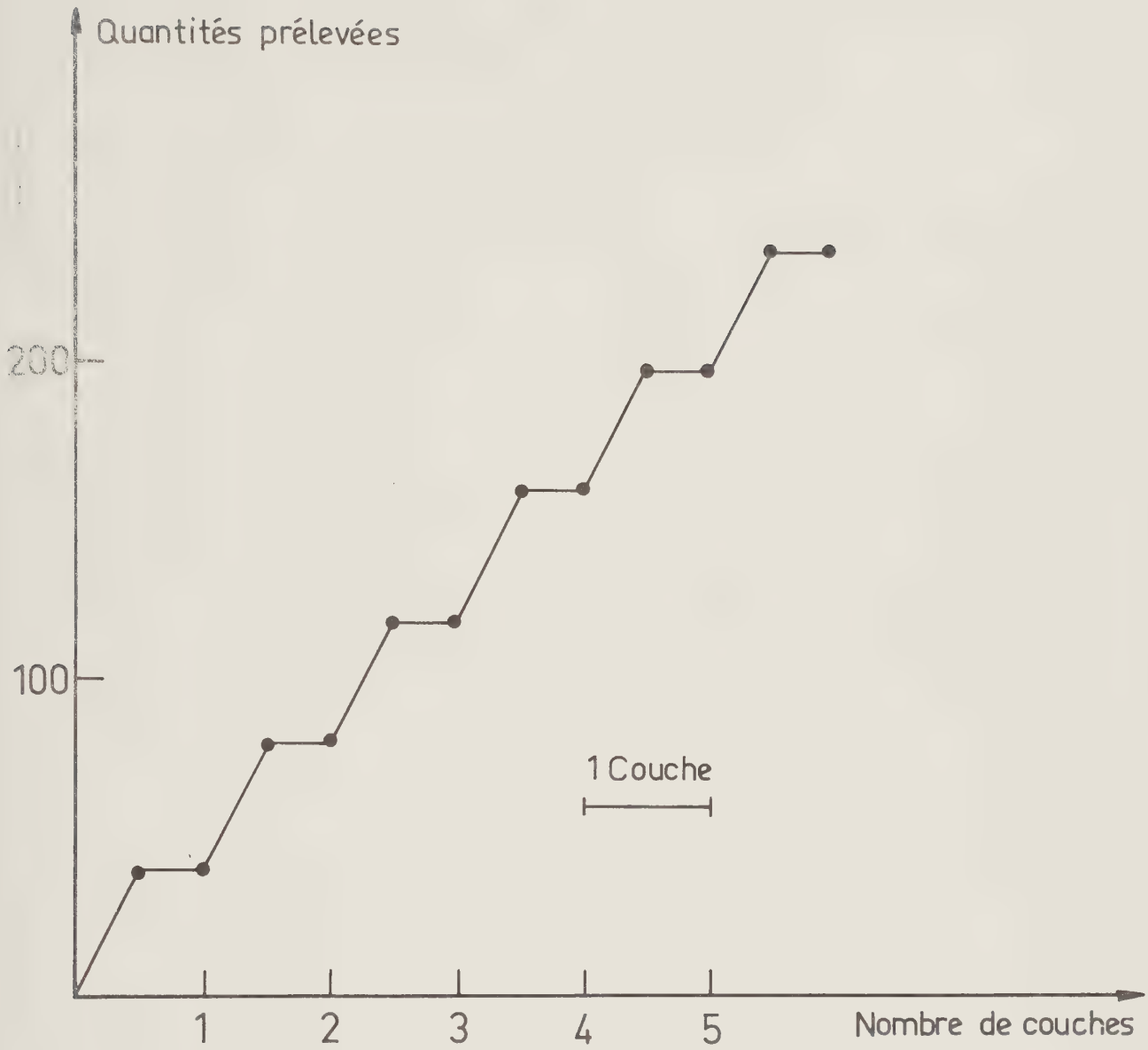


Fig. 17 Prélèvement de "couches X pures".

aucune différence de teinte entre les deux parties de la lame.

En présence de cations monovalents Na^+ et Cs^+ nous n'avons jamais reussi, quel que soit le pH à prélever une succession de "couches X pures". Les faits observés sont analogues à ceux en présence de cations bivalents, lorsque $pH < pH_{XY}$.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA VARIATION DE L'INDICE DE REFRACTION DE COUCHES MULTIPLES DE STEARATE ET DE QUELQUES APPLICATIONS.

STEARATE THIN FILMS OF ADJUSTABLE REFRACTIVE INDEX AND SOME PRACTICAL APPLICATIONS.

H. HASMONAY, M. DUPEYRAT

Laboratoire de Chimie Physique "Matière et Rayonnement" de l'Université Pierre et Marie Curie, associé au CNRS
11, rue Pierre et Marie Curie - Paris - France.

R. DUPEYRAT

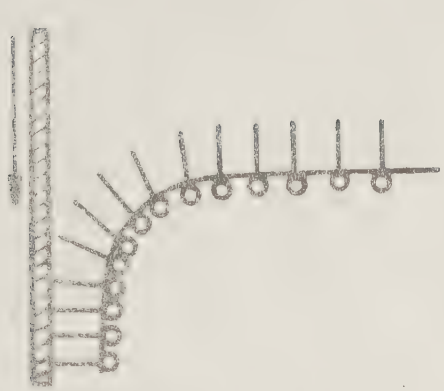
Département des Recherches Physiques, laboratoire associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie
4, Place Jussieu - Paris - France.

SUMMARY :

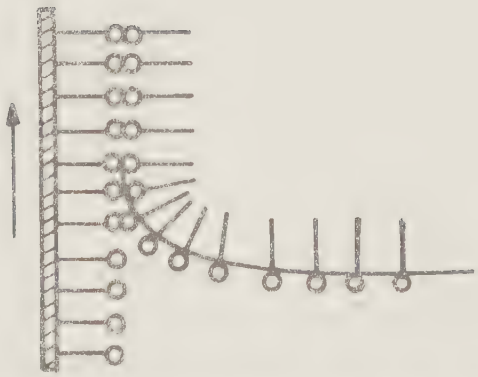
Stearate thin films are built up by Langmuir-Blodgett's method. Their refractive index can be continuously adjusted ($1.20 < n < 1.50$) by a suitable process which is described. Some optical properties and practical applications are studied.

I - INTRODUCTION

Stearate thin films can be deposited onto various substrates by means of Langmuir-Blodgett's [1,2] method. Such films consist of superposed monolayers built up by the successive dipping and raising of a solid substrate through an insoluble monolayer of an appropriate substance spread on a water surface and kept at a constant pressure. Various substances have been used, but mostly fatty acids with a long hydrophobic carbon "tail" and a hydrophilic polar "head" (carboxylic group), such as stearic acid. When the monomolecular film is deposited on to the solid substrate on both the downward and upward parts of the cycle, the transferred multilayers are, following Blodgett, termed "Y type layers". When the transfer takes place only during the dipping, these layers are called "X type layers". Taking into account the transfer process (fig. 1a), for Y type films, the molecules of two successive layers should be oriented in opposite directions and Blodgett proposed the head-to-head and tail-to-tail

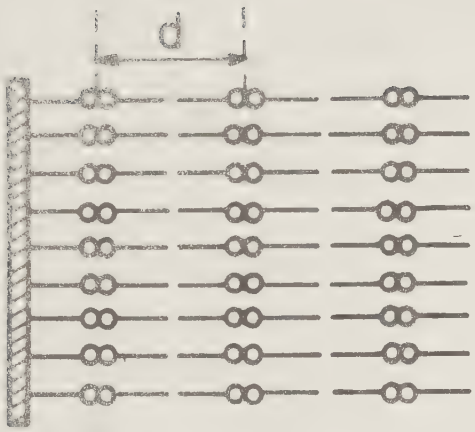


TRANSFER ON THE DOWN TRIP



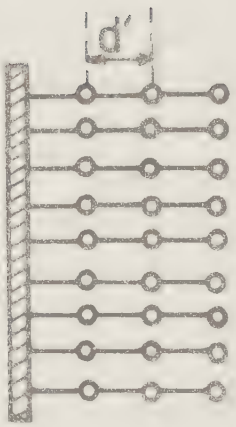
TRANSFER ON THE UP TRIP

(1a)



"Y LAYERS"

(1b)



"X LAYERS"

(1c)

Fig. 1 Fig. (1a) - A schematic representation of the transfer process.

Fig. (1b) and Fig. (1c) - The structure of Y and X layers according to Blodgett and Langmuir.

structure represented in (fig.1b). X type multilayers should have a head-to-tail structure as shown in (fig. 1c). If the compound used is, for instance, stearic acid, with a molecule length of about 25 Å, the distance which separates two successive carboxylic groups should be about 50 Å in the case of "Y type" layers and 25 Å for the "X type" layers. In fact the distance between two carboxylic groups has always been found to be equal to 50 Å, for Y type multilayers as well as for X layers. This paper is chiefly devoted to Y type multilayers, which are more interesting in the field of optics. Therefore we will not be concerned with problems such as the transfer, thickness and structure, related to X type layers. Blodgett[3] pointed out that barium stearate and cadmium arachidate multilayers transferred onto a glass plate of refractive index 1.5, show vivid interference colors, after soaking in an organic solvent such as benzene, ethyl alcohol or acetone. She relates the appearence of the interference colors to the falling of the refractive index value of the transferred layers. As a matter of fact the acids used are weak and the multilayers are made up of a mixture of stearate or arachidate ions A^-, and of acid molecules AH. The organic solvent would cause the dissolution of all or part of the acid they contain creating "holes" or "gaps" in the multilayers. This operation is termed "skeletonization" by Blodgett. "Skeletonized" multilayers have been used by Blodgett as an antireflecting coating for monochromatic light. The "perfect" antirelecting effect is theoretically obtained when the refractive index n of the skeleton film is equal to $\sqrt{n_s}$, n_s being the substrate refractive index. In order to get the best coating, Blodgett tried to modify the refractive index by dissolving more or less the acid present by changing the skeletonization time. However, this rather empirical process does not yield homogeneous layers. The results are not reproducible and therefore are hardly applicable. Taking into account the important development of the optical applications of thin films, it would be very useful to have materials with index values different from the ones of the materials commonly used for preparing thin films. This would allow, for instance, the

reduction of the number of low and high index layers required to make an antireflexion coating. The making of films offering a gradient of the refractive index or of highly performing interferential filters could be considered.

We have, using Blodgett's work as a starting point, tried to find a method for the preparation of homogeneous films of known thickness, with a refractive index having a given value, chosen in advance.

II - PRINCIPLE OF THE METHOD.

If the decrease of the refractive index depends on the dissolution of the acid, the index of built up multilayers will be the smaller as the ratio $\theta = \frac{A^-}{AH}$ is smaller. Therefore it would in principal be sufficient to make multilayers using an aqueous support of a suitable pH and to "skeletonize" them completely in order to get a film which would be homogeneous at the microscopical scale, and have reproducible index values. We intend to examine if the experimental results are consistent with this hypothesis, in order to use the described optical properties.

III - EXPERIMENTAL DEVICES

a) Technique for building up of multilayers.

The apparatus used for transferring multilayers is described elsewhere [4].

b) Measurement of the refractive index of multilayers.

Since the classical methods used to measure the refractive index are not applicable to very thin films, we have used the interference phenomena that results from multiple reflexions at the air-multilayer and multilayer-substrate interfaces. The intensity we measured by means of a photomultiplier fig.(2) is the sum of the reflected intensities by both sides of the support providing that the slide is slightly prismatic. In order to evaluate the refractive index of the multilayers we have measured the variations of the reflexion coefficient R at practically normal incidence, as a function of the wavelength λ of the incident beam. n can be computed from the classical formula

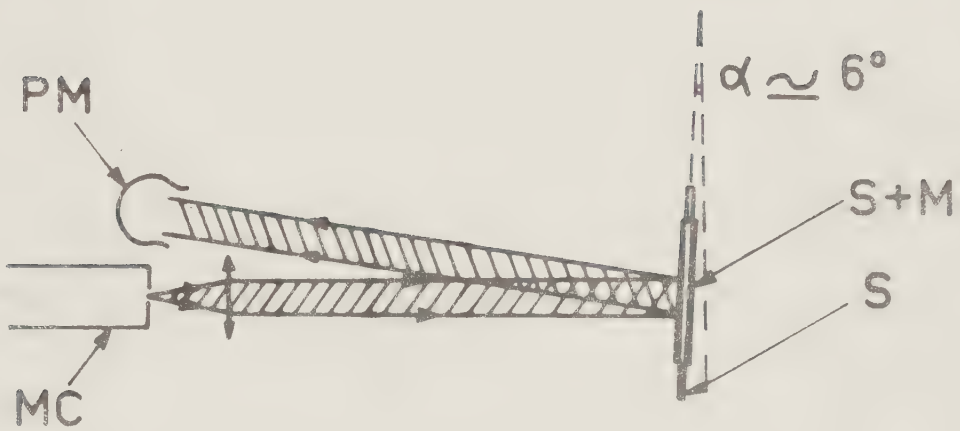


Fig. 2 Measurement of the reflected intensity.
MC : monochromator
S : solide substrate
S+M : solide substrate + multilayers.

$$(1) \qquad R_m = \frac{(n_g - n^2)^2}{(n_g + n^2)^2}$$

where R_m is the reflexion coefficient at the minimum of the curve $R = f(\lambda)$ and n_g the glass index. R may be very small. Its measurement is difficult and the errors may be large. That is why we wanted to confirm the results in another way. The curves $R = f(\lambda)$ will show one or several extrema. The wave length corresponding to the minima and the maxima are given respectively by the classical equations,

$$(2) \qquad n\,e = (2k + 1)\,\frac{\lambda_m}{4} \qquad \text{(min.)}$$

$$(3) \qquad n\,e = k\,\frac{\lambda_M}{2} \qquad \text{(max.)}$$

where e is the actual film thickness and k an integer. The application of the equations (2) and (or) (3) provides a check of the value of n calculated from equation (1), if the thickness of the multilayers is known.

The film thickness e was determined by X-ray spectroscopy using the selective reflexion of Bragg. As a matter of fact the stearate multilayers with heavy cations (Pb^{++}, Ba^{++}...) can be used as "pseudo-cristals" for the selective reflexion (5). The reflective planes containing the heavy ions are parallel to the plane of the solid substrate (fig. 1b). The distance between two consecutive planes is about 50 Å. From the measurement of the Bragg angle in different orders of reflexion the "reticular distance" of the "cristal" which is also the thickness (d) of an Y* layer was computed. The total thickness of the multilayers is N d, where N is the number of transferred layers.

IV - EXPERIMENTAL RESULTS

1°) Refractive index of non "skeletonized" films

a) Influence of the cation nature

To get a rough idea of the value of the stearate multilayers refractive index of bivalent or monovalent cations, we have transferred a number of layers able to give rise to interference colors on microscope slides with a refractive index of 1.51.

* An "Y type layer" is the bilayer transferred during a dipping cycle, i.e a down trip and an up trip.

For all the bivalent cations used during these attempts (Ba^{++}, Ca^{++}, Co^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}, Pb^{++}), practically no interference colors were observed, which means that the index of the multilayers is close to that of the solid substrate. The multilayers with monovalent ions such as Sodium or Cesium ions had an irregular aspect which makes them unworkable in optics. Finally, it does not seem possible to modify the refractive index of multilayers in any appreciable way, by changing the nature of the cation. As barium stearate optical properties have proved to be particularly interesting, we will limit the results to this type of multilayers.

b) Value of the refractive index of barium sterate multilayers.

Several authors have measured the "reticular distance" of barium stearate multilayers using the method of selective reflexion (Bragg) [6,7,8] and different optical methods [7,9,10]. It was generally found that $48\ \text{Å} < d < 51\ \text{Å}$. To check this result we have studied the selective reflexion of the aluminium K_α ray in orders 2 and 3. We found, $d = 50.3 \pm 0.3$ Å. Some recent measurements undertaken by Croce and Nevot [11] on a very small number of layers seem to confirm this value. It seems obvious that the total thickness of N "Y type layers" is Nd. However some unexpected results concerning the total thickness of lead stearate multilayers have incited us to verify that the thickness of the barium multilayers is equal to a multiple of the elementary layer. For that purpose we have drawn the curve giving the variations of the reflexion coefficient R as a function of the number of transferred layers on a slide with a high index, (1.80) for an incident wave-length of 5380 Å fig. (3). The maxima and minima follow one another in a quite regular way, which indicates that the total thickness of the deposit increases proportionally to the number of transferred layers. It is assumed therefore, that the total thickness of the deposit is $e = Nd$ ($d = 50.3$ Å). Although the first points of the curve $R = f(N)$ correspond to films of much smaller thickness than $\frac{\lambda}{4}$, the curve is still almost sinusoidal. This could mean that the notion of "refractive index" can be defined even for films a few hundreds of angströms thick.

The refractive index was measured on a high index

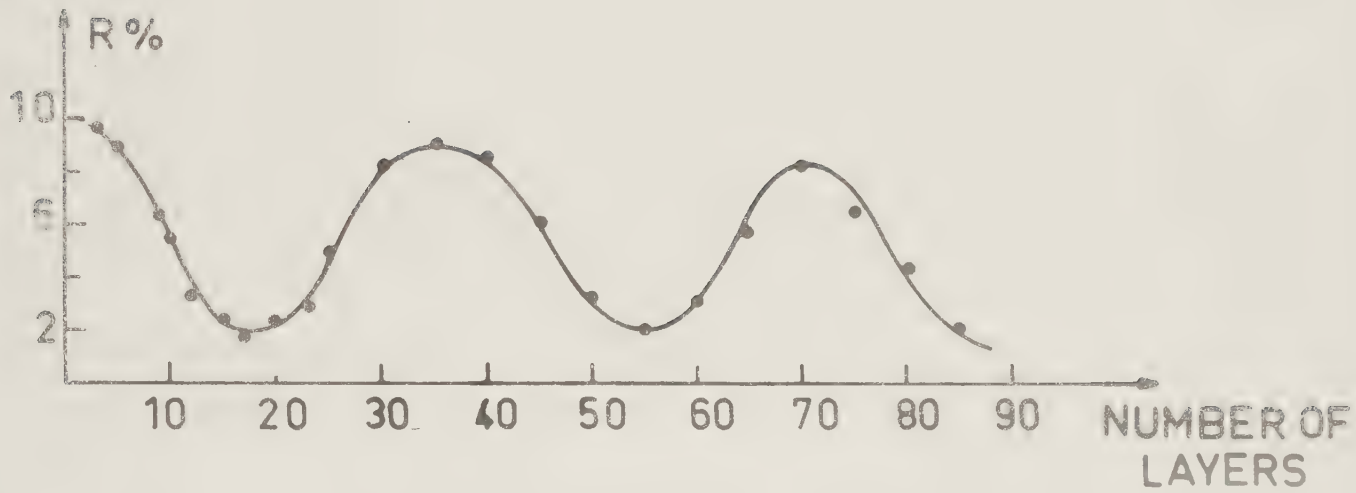


Fig. 3 R versus the number of transferred layers on a glass slide of refractive index 1.80.

glass plate (n_g = 1.80) coated with 57* barium stearate Y layers. Figure (4) shows the curve R = f (λ), where R is the reflection coefficient and λ the wave-length of the incident beam. The refractive index n computed from Eq. (2), where λ_m = 5550 Å was found to be equal to 1.47 $\pm$ 0.01. The refractive index can also be calculated from formula (1). However, the value of Rm measured from the curve R = f(λ) is smaller than its actual value because some percentage of light is lost by absorption and diffusion. In order to allow for this, we measured the maximum value of R, which theoretically should be equal to that of the clean solid substrate, and assumed that the same percentage of light was lost at the minimum of the R = f (λ) curve. Thus we found, n = 1.47 $\pm$ 0.01 . The variation of the refractive index as a function of the wave length of the incident beam has also been studied. Figure (5) shows the dispersion curve for 2440 Å $< \lambda <$ 5550 Å . It can be seen that the refractive index varies from n = 1.554 for λ = 2440 Å to n = 1.464 for λ = 5550 Å . The rather weak variation of the refractive index means that we are far from any absorption band.

2°) Refractive index of "skeletonized" films.

a) Influence of the cation

The "skeletonization" of stearate multilayers depends on the nature of the bivalent cation used. We shall caracterize "skeletonization" by means of two parameters.

"The interval of skeletonization" is the range of pH within which the pH of the aqueous solution must be taken in order to get "skeletonizable" multilayers. If the pH value is too small the transferred film contains only stearic acid

* As a matter of fact, 57 is the number of dipping cycles. As on a hydrophilic substrate (a glass slide, for instance) the first layer is transferred on an up trip, the actual number of Y layers is 56,5. In all our calculations we took into account this difference.

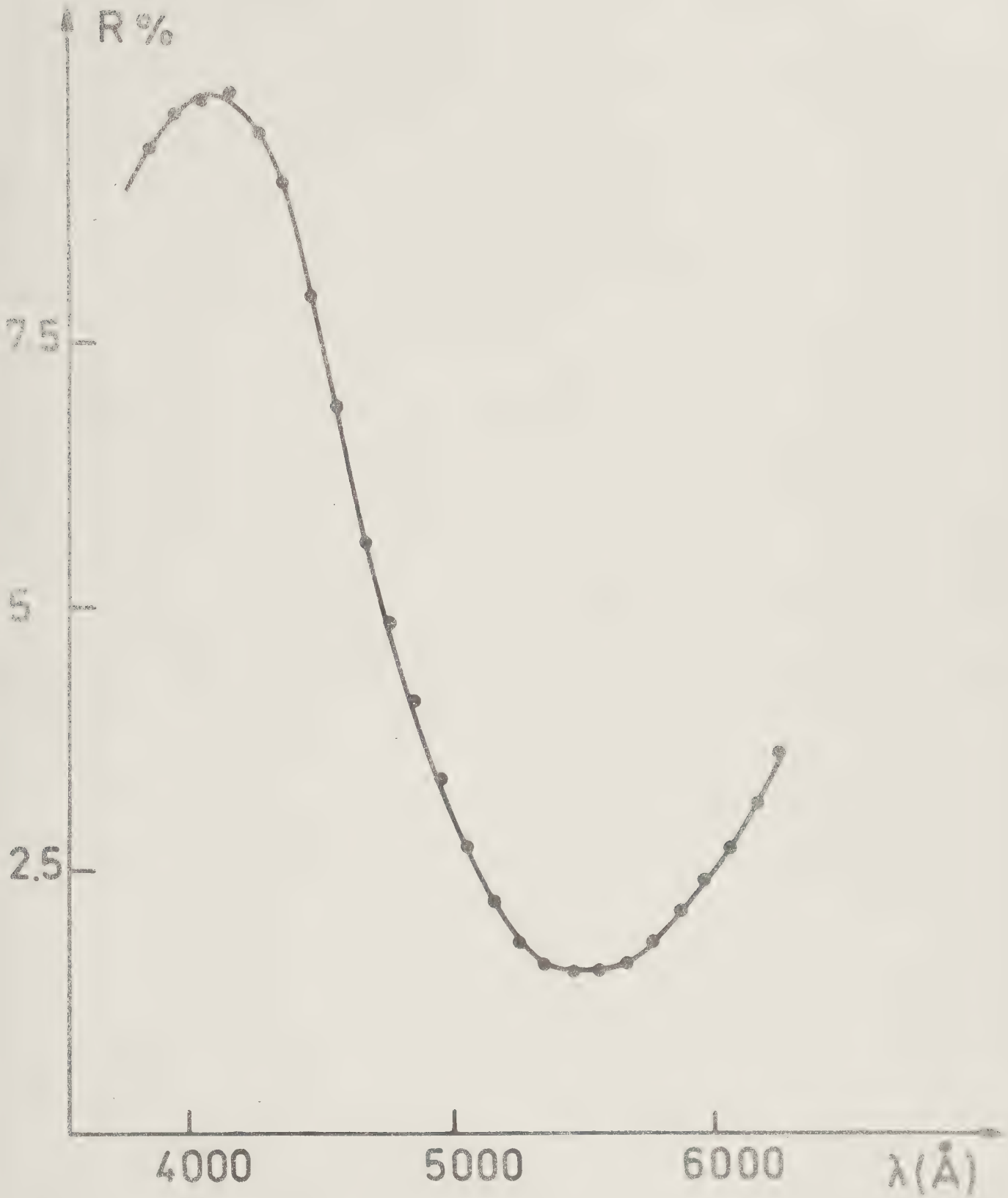
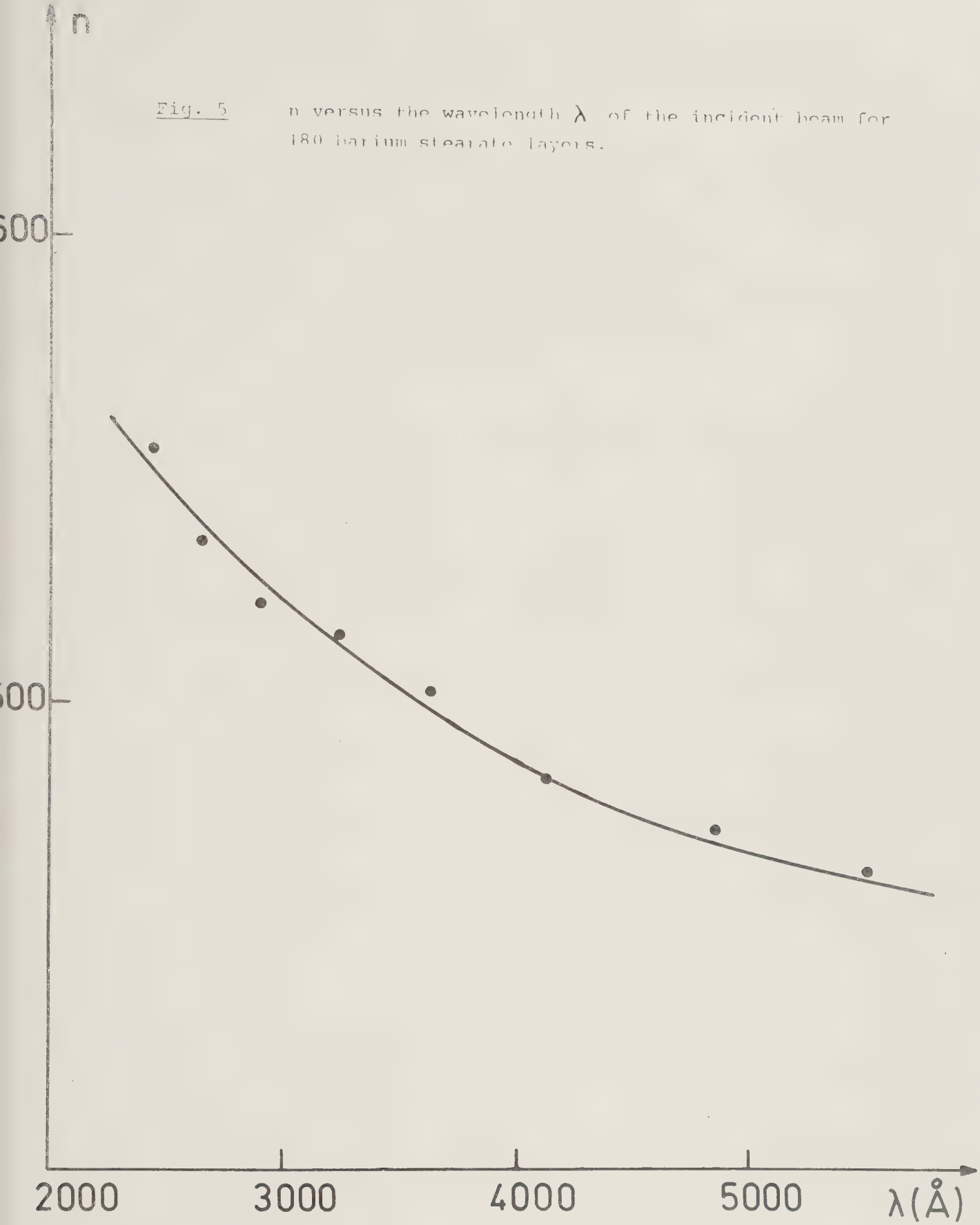


Fig. 4 R versus the wavelength λ of the incident beam for a glass slide of refractive index 1.80, coated with 57 barium stearate layers on each side.

Fig. 5 n versus the wavelength λ of the incident beam for 180 barium stearate layers.



and is entirely dissolved by the solvent of skeletonization. If the pH is too high the film is only made up of stearate and cannot be skeletonized.

"The skeletonization time" is the time during which the film undergoes some alterations of its optical properties, by action of the solvent. The skeletonization time is different according to the cation present in the multilayers.

Table (1) shows the skeletonization intervals and times for the bivalent cations we have studied.

TABLE (1)

cation	Ba^{++}	Co^{++}	Cd^{++}	Pb^{++}
Interval of skeletonization	5.5-9.5* 10.5	5.8-7	4.8-5.8	~ 4.4**
skeletonization	several hours	half an hour	a few seconds	a few seconds

In order to determine the skeletonization time we plotted R as a function of λ for a multilayer skeletonized for various times. In the case of barium stearate we plotted $R = f(\lambda)$ for a multilayer (80 Y layers) transferred at pH 7,5, after soaking them in the organic solvent for various times, from O to 1200 minutes. All curves fig (6)but the last one(t=1200 minutes) are incoherent. Moreover, for a soaking time smaller than skeletonization time, interference colors are not homogeneous. We

* pH =9.5 is the upper limit of the skeletonization interval, if NaOH or NH_4OH is used to adjust the value of the pH. When $Ba(OH)_2$ is used, the upper limit of the skeletonization interval is about 10.5.

** The skeletonization interval of lead stearate multiple layers is extremely small. It is possible to obtain some skeletonization of lead stearate multilayers but the results are not reproducible.

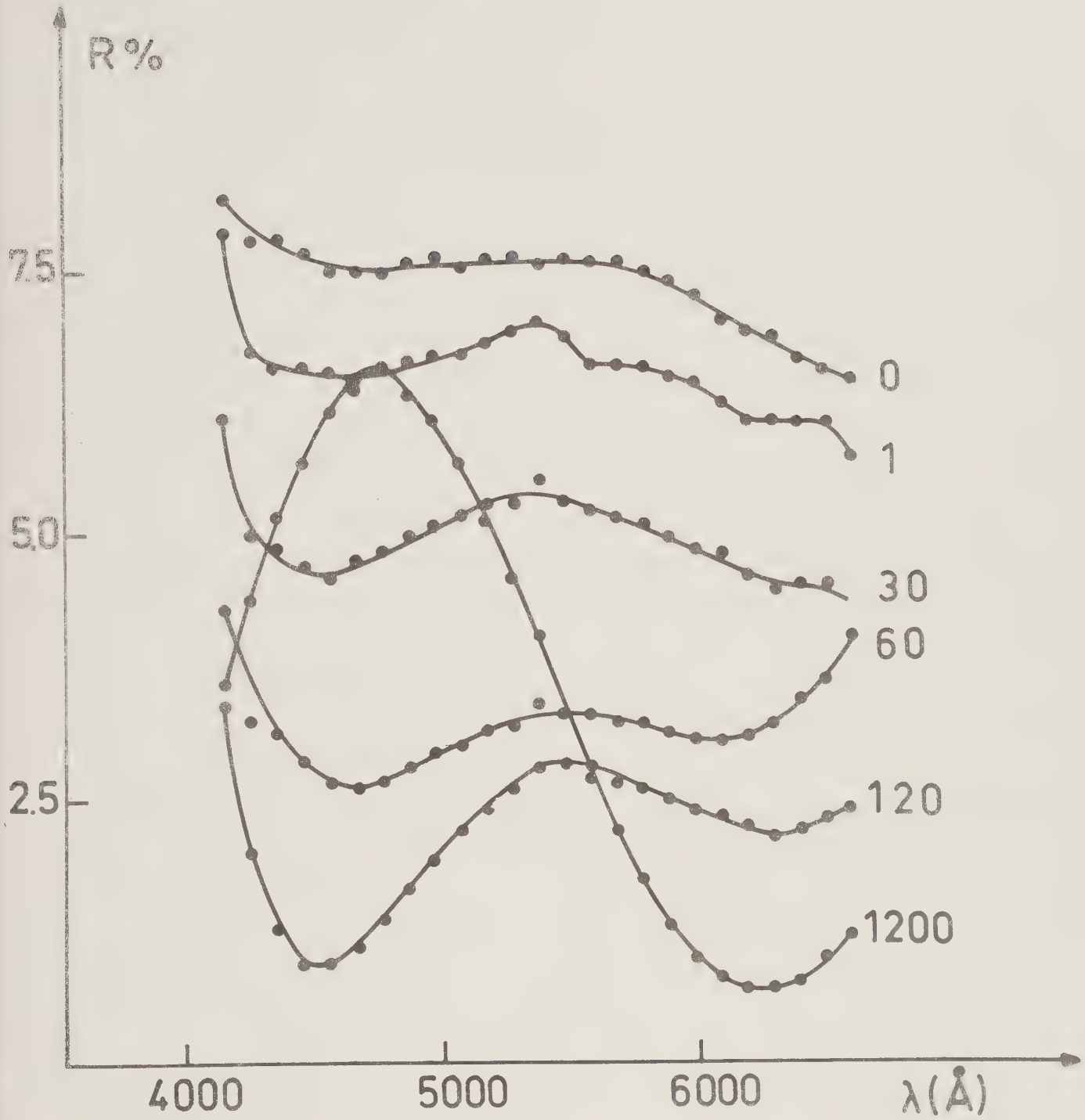


Fig. 6 R versus the wavelength λ of the incident beam for various "skeletonization" times, from 0 up to 1200 minutes.

concluded that the notion of refractive index has no meaning before skeletonization process is over.

A similar study has been made with stearate multilayers of other bivalent ions. For cadmium stearate for instance, the curve $R = f(\lambda)$ obtained after a few seconds of skeletonization is coherent and cannot be modified by any further soaking of the film in the solvent . The skeletonization time is therefore very different.

The choice of the cation for the preparation of thin layers, presenting an interest in optics has been made taking into account the skeletonization interval and the time of skeletonization ; as a matter of fact the refractive index of the multilayers can be chosen with a value which is more and more precise, following the size of the skeletonization interval. Besides, a long skeletonization time gives multilayers which scatter much less light than quick skeletonized films, of cadmium stearate for instance. It seems that the observed scattering could be attributed to a partial destruction of the film structure during a rapid skeletonization.

b) Measurement of the refractive index

The refractive index of skeletonized multilayers can be determined by the method we used for the non-skeletonized films, if their actual thickness is known. The calculation of the true thickness would not present any difficulty if we could demonstrate, first that the film is skeletonized in its whole depth (which would prove also that the refractive index is homogeneous) and that no destruction of the structure occurs during the skeletonization, causing an alteration of the intermolecular distance.

Some I.R. spectroscopy [12] measurements do show the progressive decrease of stearic acid during the skeletonization as well as its total disappearence at the end of the skeletonization. Therefore we can assume that the skeletonization is complete.

In order to examine an eventual disarrangement of the layers, we prepared under the same conditions a set of thin films involving an increasing number of layers (from 10 to 90 layers) which were then skeletonized. Then we plotted the reflexion coefficient R, in practically normal incidence, against the number of layers fig (7). We noticed at first that the experimental points are more scattered than the ones of the same curve for non skeletonized layers. This probably comes from the fact that in the case of non skeletonized films all the measurements were made on the same slide on which we had progressively increased the number of layers, as in the present case, at each point of the curve corresponds a different slide. In spite of all the precautions, some films show some defects which may explain the observed scatter of the experimental points. Nevertheless, the equidistance of the successive minima and maxima show that the total thickness of the multilayers increases proportionally to the number of transferred layers and leads us to exclude the possibility of the desorganisation of the structure during the skeletonization. Moreover it confirms that all of the transferred layers are skeletonized.

To evaluate the refractive index of multilayers we have plotted the curves $R = f(\lambda)$ for 72* skeletonized layers transferred at pH 6.15 , 7.35 and 8.55 and 80 layers transferred at pH = 5.75 from an aqueous substrate containing $BaCl_2$ 10^{-4}M fig.(8).We have computed the refractive index by means of equations (1) and (2), with e = Nd just like for the non skeletonized layers. Besides, we have calculated the refractive index using the relation (3). The results are summarized in Table (2).

* The number of layers has been chosen so that the curve $R = f(\lambda)$ presents a maximum and a minimum in the range of wave-length for which our monochromator gives sufficient light intensity.

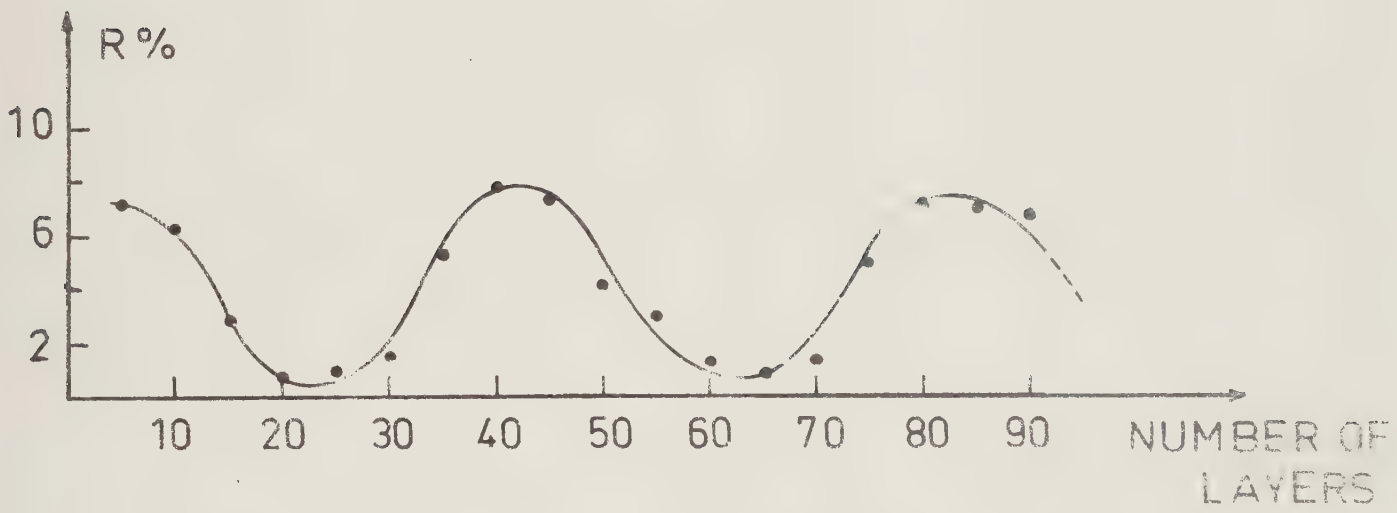


Fig. 7 R versus the number of transferred "skeletonized" layers of refractive index 1.26.

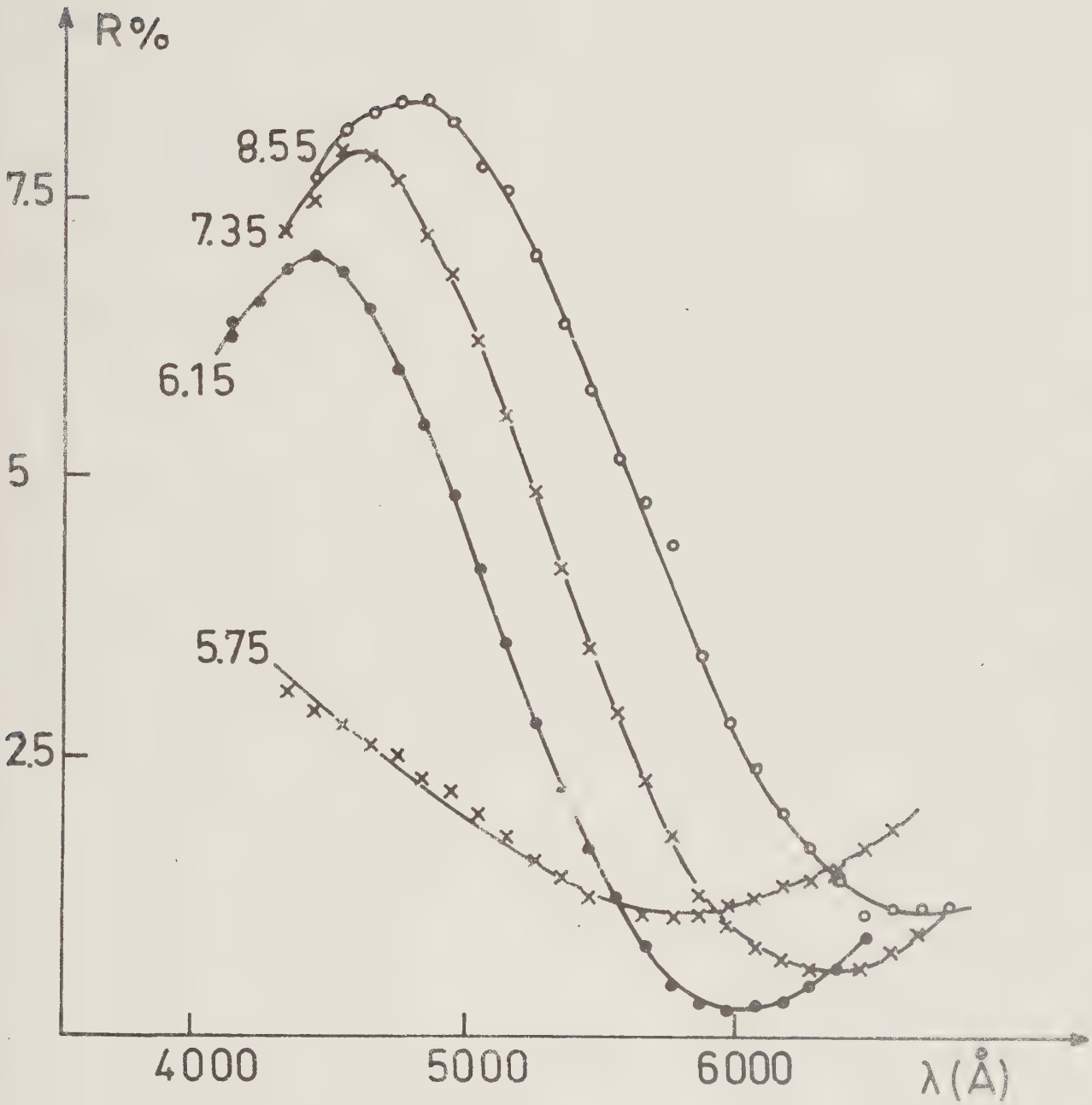


Fig. 8 R versus the wavelength λ of the incident beam, for glass slides of refractive index 1.51 coated on both sides with skeletonized barium stearate layers transferred from an aqueous support with various pH values.

pH = 5.75 (x): 80 layers on each side of the slide
pH = 6.15 (•): 72 " " " "
pH = 7.35 (x): 72 " " " "
pH = 8.55 (o): 72 " " " "

TABLE (2)

$BaCl_2$: 10^{-4} M			
pH	6.15	7.35	8.55
n calculated from eq.(2) and eq.(3) $\Delta n = 0.01$	1.24	1.30	1.34
n calculated from eq.(1) $\Delta n = 0.01$	1.26	1.30	1.33

At pH = 5.75 the shape of the curve R = f (λ) is very different from the other curves. In fact its shape is that of a film bearing a number of layers much smaller than 80. We come to the conclusion that multilayers deposited at low pH undergo either a destruction of the structure or a total dissolution of a certain number of layers. Therefore, we will not try to calculate the refractive index by mean of the equations (2) and (3) which require the knowledge of the true thickness of the multilayers, but only by means of equation (1) . However as the result of this calculation cannot be checked by the method used up to now, we can just note that the range of magnitude of the refractive index is 1.15. Table (2) shows the variation of the refractive index as a function of the pH of the aqueous substrate.

In order to get higher values of the refractive index than those given in table (2), it would be in principal sufficient to increase the pH of the aqueous substrate. In fact when pH is close to 9 or higher we can observe a rather quick fall of its value, probably resulting from the dissolution of the CO_2 of the air in the aqueous substrate. For this reason we offer another method according to which the pH of the aqueous substrate is constant and rather close to the one imposed by the carbonic acid buffer the pK of which is 6.38, the parameter being the

concentration of Ba^{++} ions contained in the water support. As a matter of fact it was found that the quantity of stearate present in multiple layers increases at the same time as does the concentration of Ba^{++} ions in the aqueous substrate. The interpretation of this phenomenon, which is far from being easy cannot be developped here [13]. Table (3) indicates the variation of the refractive index as a function of the Ba^{++} concentration at pH = 7.35 for 72 layers transferred on a microscope slide.

TABLE (3)

pH = 7,35			
Concentration of $BaCl_2$ (mole/liter)	10^{-4}	10^{-2}	10^{-1}
n calculated from Eq.(2)	1.30	1.42	1.43

As a comparison with the previous results, we give the variation of the refractive index as a function of the pH for a much higher concentration of Ba^{++} ions in the aqueous substrate (Table (4)).

TABLE (4)

$BaCl_2$: 10^{-2} M			
pH	6.05	7.35	8.30
n calculated from Eq.(2)	1.30	1.42	1.45
n calculated from Eq.(1)	1.30	1.39*	1.39*

* In the range where the minima of these curves are to be found we have a very weak incident light intensity which could explain the existence of very large errors on Rm. Moreover, the maximum intensity which theoretically should be equal to the intensity reflected by clean glass was found to be higher. Under these conditions it is not certain that the equation (1) is still applicable.

3°) Scattering of light

Scattering is a complicated problem which we do not intend to study here. We just compared the scattering in a given solid angle by a clean microscope slide and the scattering by a microscope slide coated with skeletonized multilayers. The experimental device we used is shown in Fig. (9). The normal incident laser beam is partially scattered by a bare or coated microscope slide. The direct transmitted beam is stopped, while light scattered in a given solid angle is focused onto a photomultiplier slit.

Up to 2 x 80 layers (80 layers on each side of the slide) the order of magnitude of scattered light by a clean or coated slide is about the same. Multilayers with a very low refractive index ($n \approx 1.20$) do not scatter more light than higher index multilayers ($n \approx 1.30$). However, when the slide is coated with a rather big number of layer 2 x 80 or more, sometimes, fine cracks appear in the multilayer during the skeletonization process. Such multilayers scatter about six or seven times more light than clean glass.

V - PRACTICAL APPLICATIONS

1°)Antireflexion coatings and mirrors

A microscope slide of refractive index 1.5 coated on both sides with skeletonized multilayers of $\frac{\lambda}{4}$ optical thickness and with a refractive index equal to 1.25, had a reflexion coefficient of0.25% for a monochromatic light of wavelength λ. For any wavelength between 4500 Å and 6500 Å the percentage of light reflected is smaller than 1% (Fig. (10) curve (1)).

We compared the transmission coefficient of a clean microscope slide for different wavelength with that of the same slide covered on both sides with a barium antireflexion coating. The experimental results are summarized in table (5).

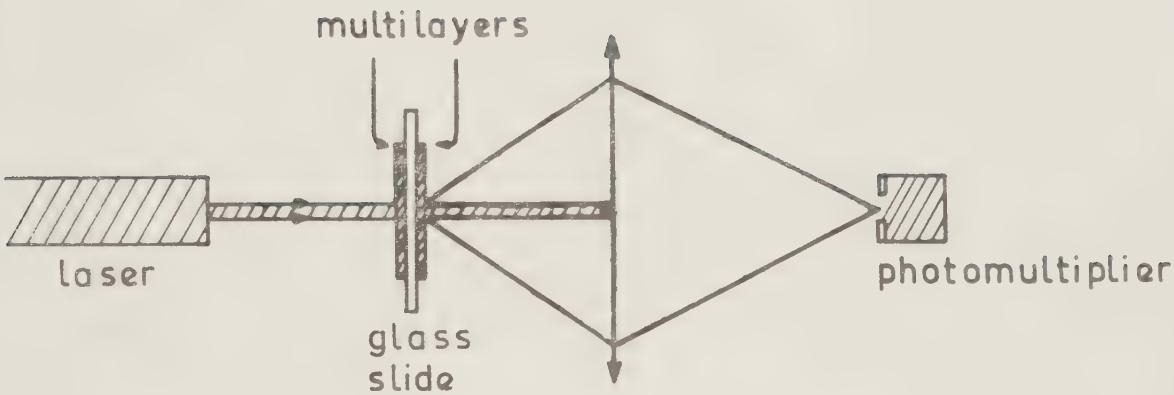


Fig. 9 Schema of the experimental device used to measure light scattered in a given solide angle by a bare or coated glass slide.

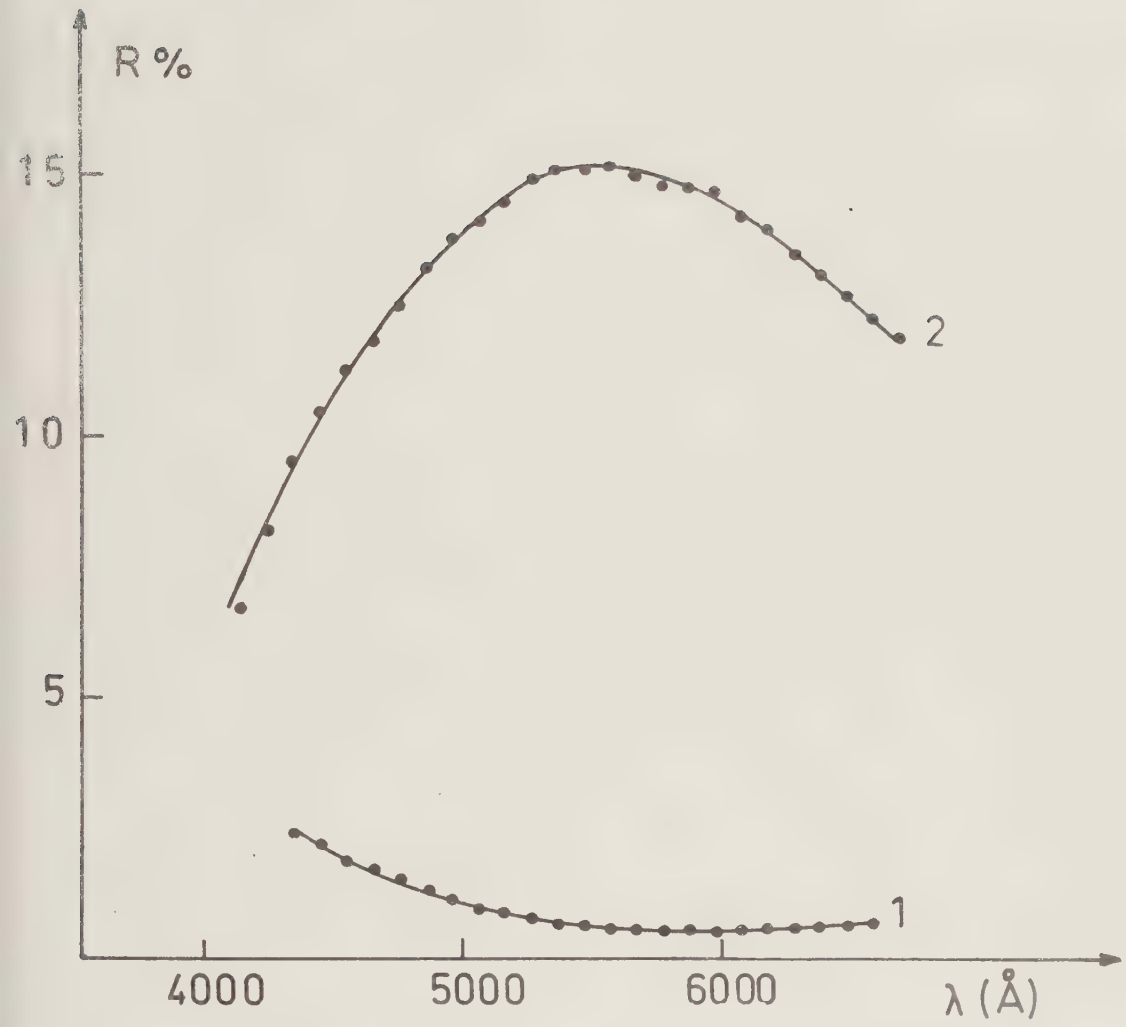


Fig. 10 curve 1: R= f (λ) for a glass slide of refractive index 1.51 coated on both sides with an antireflexion coating.

curve 2: R = f (λ) for an LI -HI "mirror".

TABLE (5)

(Å)	5 200	5 600	6 000
Transmitted light by clean glass (%)	91	91	92
Transmitted light by glass + antireflexion coating (%)	98.5	99	99

A gain of about 8% in transmitted light can be observed.

We demonstrated the possibility of superposing high index (H.I) and low index (L.I) multilayers by building a simple dielectrique mirror. First we deposited a low index (1.25) multilayer of $\frac{\lambda}{4}$ optical thickness (antireflexion coating), and on top of it we deposited a high index (1.47) multilayer having the same optical thickness. Figure (10) shows the variations of the reflexion coefficient R as a function of λ , for the L.I multilayers (curve 1) and for the"mirror" (curve 2). More than two H.I-L.I multilayers can be superposed. Figure (11) shows for instance the curve R=f (λ) we obtain for a LI-HI-LI-HI mirror. Obviously, a more selective mirror can be got, by increasing the number of high and low index multilayers.

b) Concentration of energy in a very thin film.

Based on a calculation by Y. LEVY [14], a waveguide thechnique was used to excite the Raman scattering of a very thin (0.3μ) multilayer.

First a LI (n= 1.30) barium stearate multilayer of a given thickness was deposited on a prism with refractive index 1.70. On the LI film, a HI (n= 1.48) multilayer of about 0.3 thick was deposited. Raman scattering could be carried out for

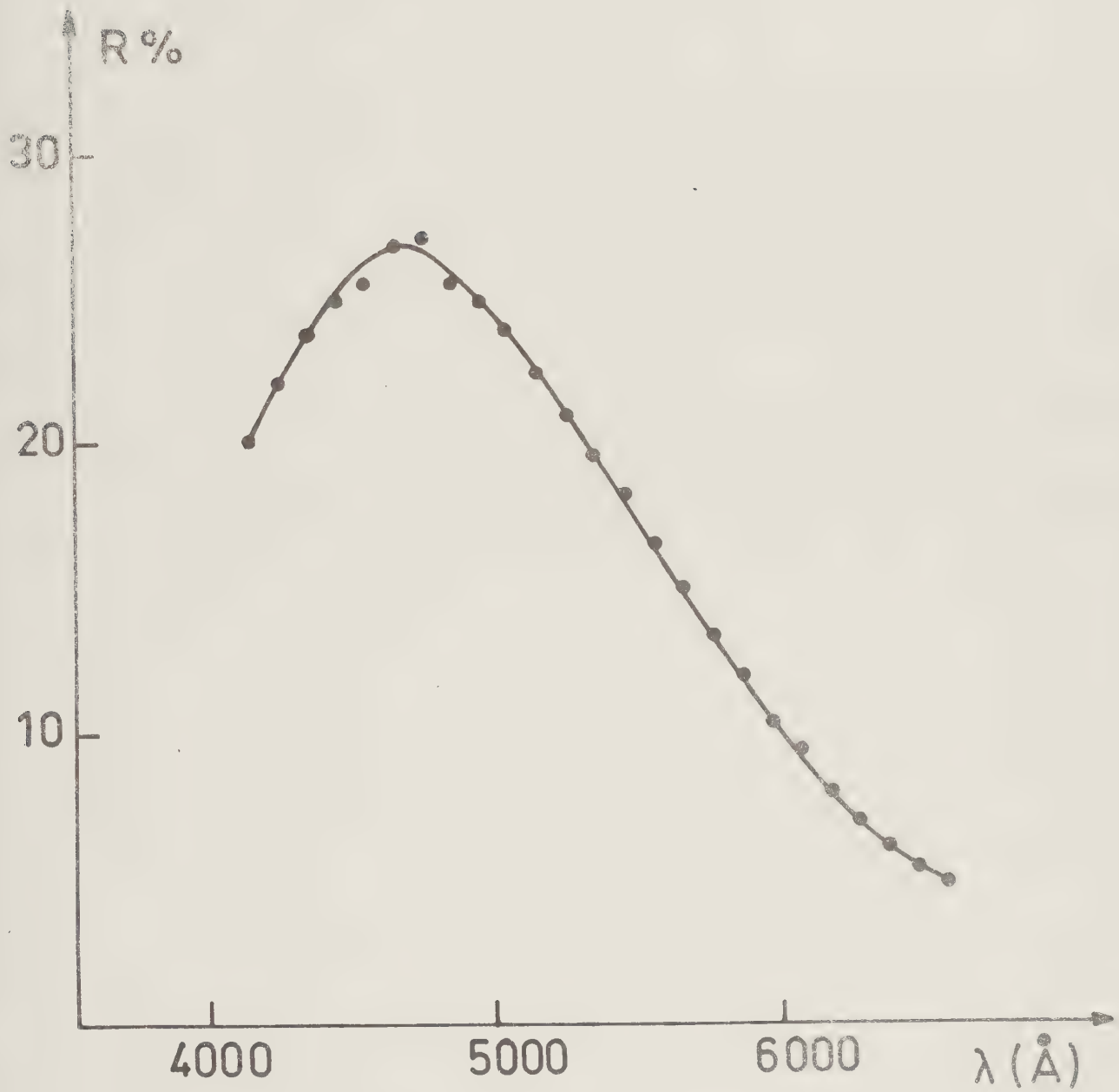


Fig. 11 R = f (λ) for a LI-HI-LI-HI "mirror".

the two TE, TM polarization modes. The spectra of the C-H vibration band (Fig. (12)) have been obtained with four polarization (XX XY ZY ZX). They were excited by λ = 4579 Å with a power of 400 mW. A calculation of the effective volume in the sample gives an order of magnitude of 25 x 10^{-6} mm^3.

VI - CONCLUSION

The technique described in this paper makes it possible to deposit films, of a well known thickness which can be chosen to within about 12 Å, on various metals or dielectric substrates. Their refractive index can be chosen in the range of about 1.20 to 1.50 to within 0.02 and adjusted every 50 Å. Raman scattering applications have been described and other possible applications suggested.

Unfortunately the multilayers are soft and easily scratched. However, L.B. multilayers could be used to build low cost integrated optics prototypes and some other optical and electrical devices for which the mechanical resistance is not the main quality required.

REFERENCES

(1) I. LANGMUIR , Trans. Faraday Soc. 15, 62, (1920).

(2) K.B. BLODGETT, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1007, (1935).

(3) K.B. BLODGETT, Phys. Rev. 55, 391, (1939).

(4) H. HASMONAY, Thèse de Doctorat 3ème cycle, Octobre 1971, Paris.

(5) C. VOGEL, M. DUPEYRAT, C.R. Acad. Sc. Paris t 270, p.105-108 (1970).

(6) M. DUPEYRAT, C. VOGEL, F. WUILLEUMIER, Compte rendu du 5ème Congrès International de la Détergence Barcelone Septembre (1968)

(7) C. HOLLEY, S. BERNSTEIN, Phys. Rev. 52 ,525, (1937).

(8) S. BERNSTEIN, J.Amer.Chem. Soc. 60, 1511, (1938).

(9) K.B. BLODGETT, I. LANGMUIR, Phys. Rev. 51, 964, (1937).

(10) R. SHIRAHATA, G.D. SCOTT, Appl. Opt. 10, 2192, (1973).

(11) P. CROCE, L. NEVOT, private communication.

(12) C. VOGEL, to be published.

(13) H. HASMONAY, to be published.

(14) Y. LEVY, Nouv. Rev. d'Opt. 3, 25, (1972).

(15) J. CIPRIANI, S. RACINE, R. DUPEYRAT, H. HASMONAY, M. DUPEYRAT Y. LEVY and C. IMBERT, Optics Commun. 11, 70, (1974).

CHAPITRE III

RELATION ENTRE L'INDICE DE REFRACTION ET LA COMPOSITION DES COUCHES MULTIPLES.

Nous avons montré au chapitre précédent que l'indice de réfraction n des couches multiples lacunées de stéarate de baryum varie avec le pH ou la concentration cationique du support aqueux sur lequel on effectue le prélèvement.

En fait la valeur de l'indice de réfraction des multicouches dépend du nombre de molécules par unité de volume et des propriétés diélectriques de ces molécules, moments permanents, polarisabilité etc... Les couches lacunées étant constituées toujours par des molécules de même nature, leur indice de réfraction sera fonction de la façon dont la matière est distribuée au sein des couches. D'une façon plus précise nous proposons de caractériser la distribution de matière par le "coefficient de remplissage" β défini par le rapport,

$$\beta = \frac{\text{nbre de chaînes liées à un } COO^- \text{ présentes sur la lame après lacunation}}{\text{nbre de chaînes carbonées présentes sur la lame avant lacunation}}$$

et d'étudier les variations de l'indice de réfraction en fonction de β .

1°) Résultats expérimentaux

Pour cela, utilisant les résultats donnés au chapitre II, nous avons tracé la courbe de variation de l'indice de réfraction n en fonction du pH de prélèvement, fig (18) courbe (1) pour des couches prélevées sous une pression de 25 dynes/cm à partir de supports aqueux contenant 10^{-4} mole/l d'ions Ba^{++}. Les variations de β en fonction du pH de prélèvement ont été étudiées

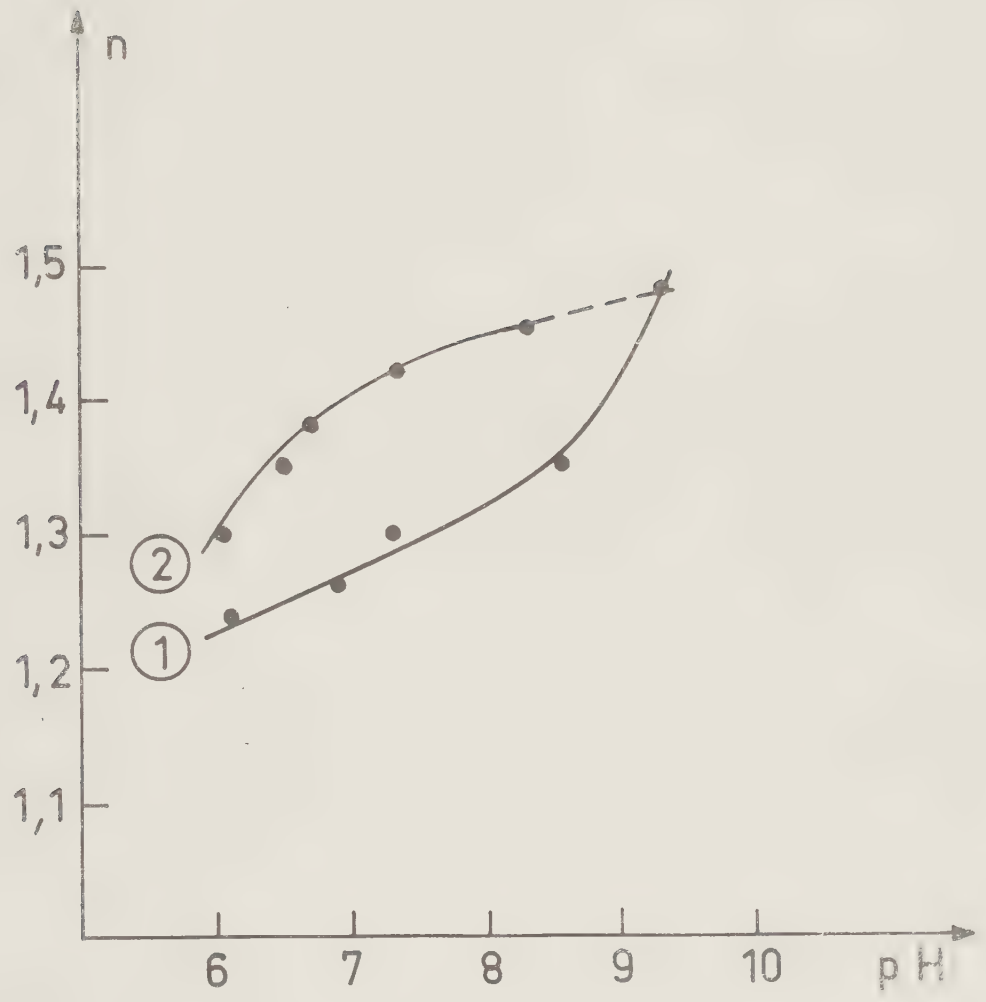


Fig. 18 : courbe (1) $n = f(pH)$ pour des couches prélevées en présence de 10^{-4} mole/l d'ions Ba^{++}.

courbe (2) $n = f(pH)$ pour des couches prélevées en présence de 10^{-2} mole/l d'ions Ba^{++}.

par C. VOGEL et J. CORSET (51),en absorption infrarouge. Pour cela nous avons préparé une série de lames de fluorine (transparente en infrarouge pour $\nu > 1200$ cm^{-1}) comportant chacune 200 couches prélevées sous une pression de 25 dynes/cm à partir de supports aqueux contenant 10^{-4} mole/l d'ions Ba^{++}, à différents pH compris entre 5 et 9,4 (x).

L'examen des spectres montre que les couches lacunées ne contiennent plus de molécules d'acide stéarique. Par ailleurs, la mesure des densités optiques, avant et après lacunation, des pics $\nu_{a\ COO^-}$ à 1509 cm^{-1} et des pics $\nu_{s\ CH_2}$ à 2849 cm^{-1} ont permis de calculer, le coefficient β, par deux méthodes différentes. L'incertitude des résultats a été estimée à 5 %. La courbe de la figure (19) donne les variations de β en fonction du pH du support de prélèvement.

Le premier point de cette courbe a pour coordonnées pH = 6, β = 0,5. A pH = 5, on trouve β = 0 ce qui montre qu'il y a une variation rapide de β sur un intervalle de pH dont l'amplitude est au maximum d'une unité. L'étude de la variation de β dans cette zone qui exige la préparation et l'étude des spectres d'une série de couches prélevées à des pH très voisins, n'a pas encore été faite. Toutefois, l'allure probable de la courbe β = f(pH) pour pH $\leq$ 6 est celle donnée en pointillé sur la figure (19).

Connaissant n = f(pH) et β = f (pH) pour des couches de stéarate de baryum prélevées dans les mêmes conditions, nous avons tracé la courbe n = f (β) fig. (20). On constate que n varie liniéairement avec β , selon l'expression

$$n = 1 + 0{,}48\,\beta \qquad (A)$$

2°) Interprétation.

Il serait intéressant d'exprimer l'indice de réfraction n, des couches multiples lacunées en fonction de l'indice

(x) Les pH basiques ont été ajustés avec de la soude ou de l'ammoniaque.

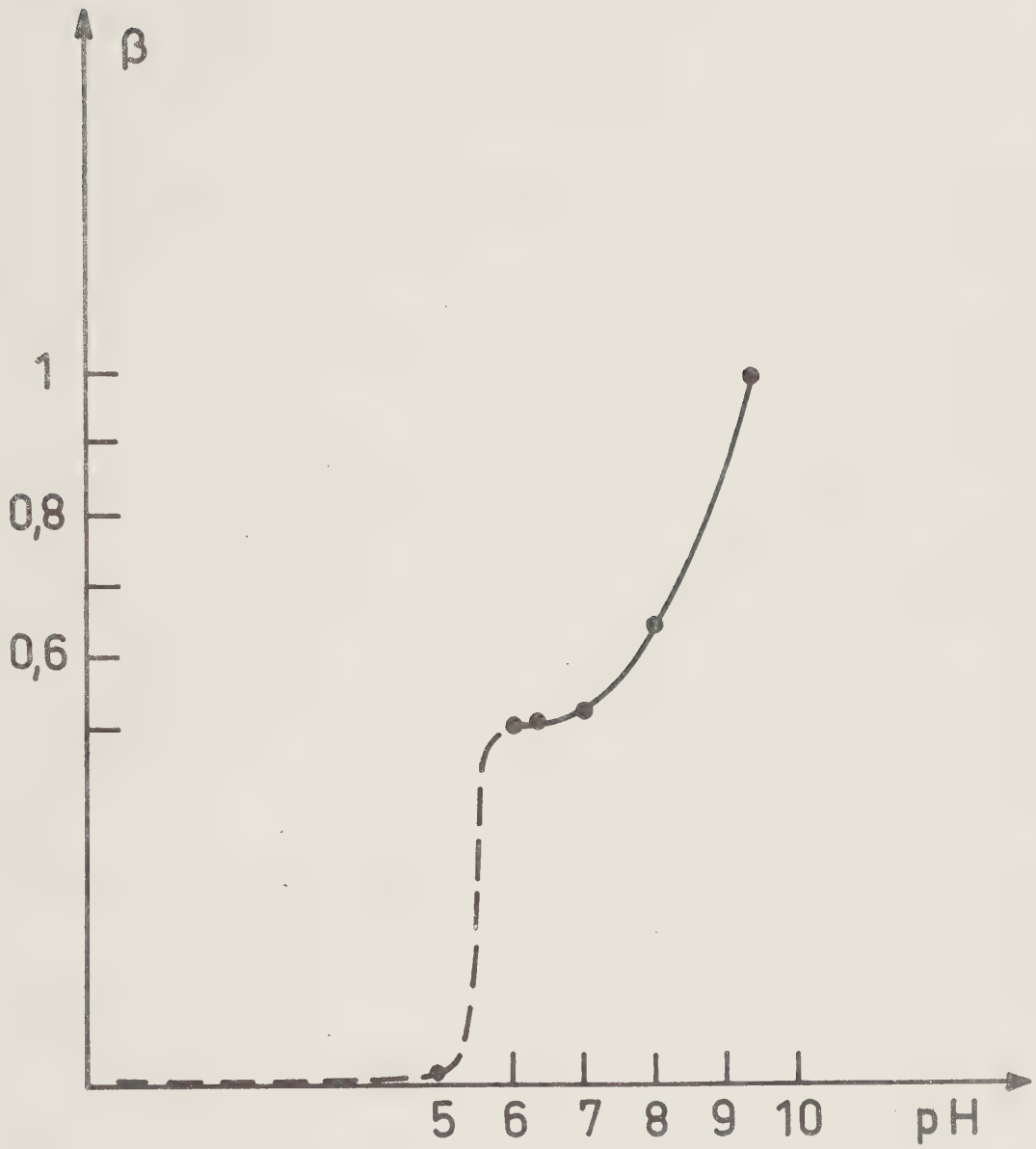


Fig. 19

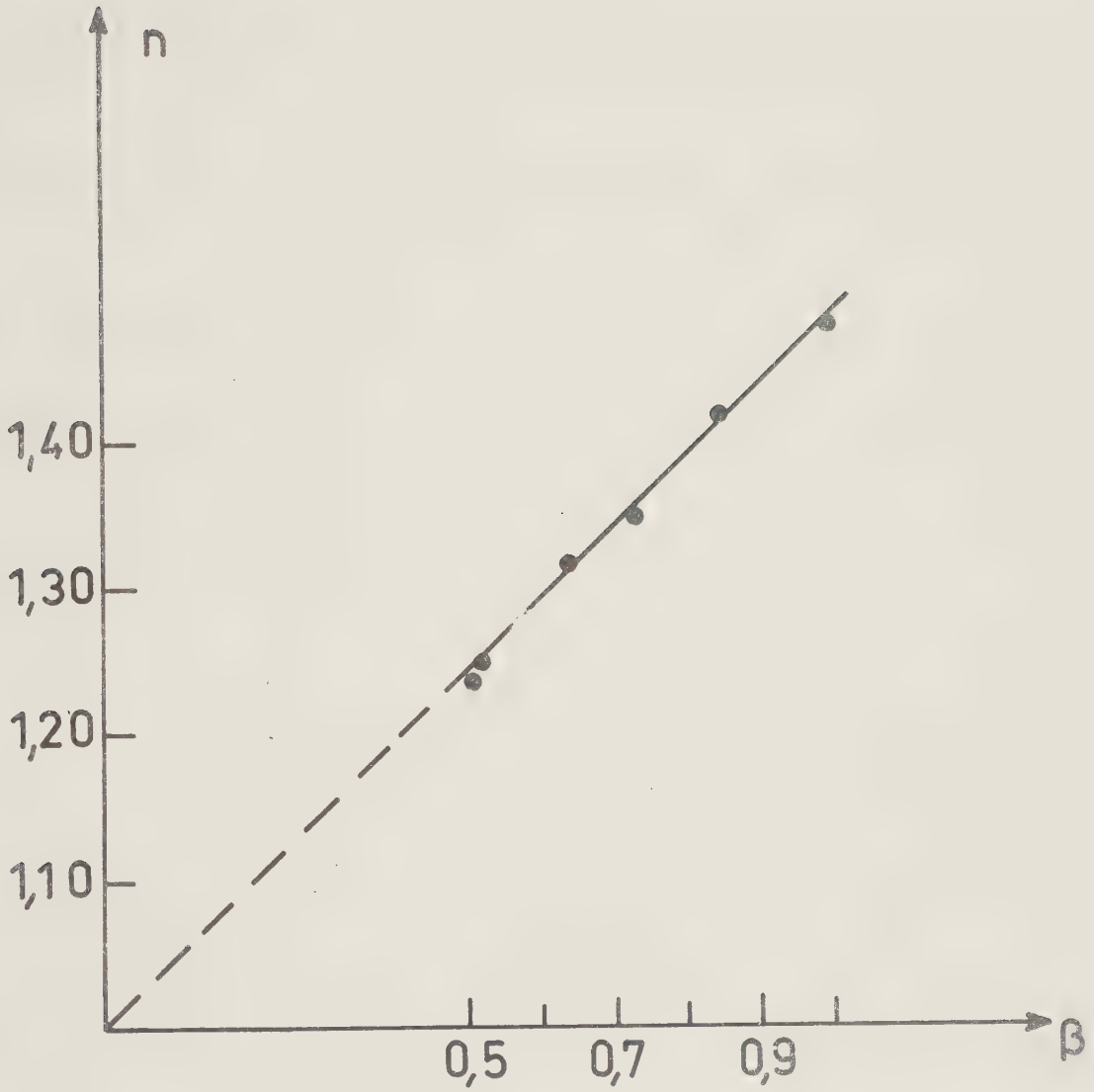


Fig. 20

n_β de la "matière" dans l'état où nous l'avons prélevée, et l'indice n_τ des "trous". Ce dernier serait sensiblement égal à 1 si les trous restent "vides", ou diffèrent de 1 si le solvant de lacunation reste dans les "trous". Pour le vérifier nous avons utilisé comme solvant de lacunation le benzène et cherché sa présence dans les couches multiples par spectrométrie infrarouge. Comme aucune trace de solvant n'a pu être décelée, nous prendrons $n_\tau \simeq 1$.

Soit τ la "densité des trous" au sein d'une multicouche lacunée, définie par la relation,

$$\tau = \frac{\text{nombre de chaînes carbonées parties au cours de la lacunation}}{\text{nombre de chaînes carbonées présentes sur la lame avant lacunation}}$$

Nous nous proposons de montrer que l'indice de réfraction "macroscopique" d'une multicouche peut s'exprimer par la relation

$$n = \tau \times n_\tau + \beta \times n_\beta \qquad (B)$$

En effet comme $\tau + \beta = 1$

$n_\tau \simeq 1$

et que $n_\beta \simeq 1{,}48$

la relation (B) s'écrit,

$$n = (1 - \beta) \times 1 + \beta \times 1{,}48$$

$n = 1 + 0{,}48\,\beta$ qui est identique à la relation (A).

On peut donner une interprétation "physique" de la relation (B), à partir d'un modèle simplifié de la structure des couches multiples lacunées fig.($_{21}$), que nous admettons être constituées par des "cases" juxtaposées de même hauteur h, les unes "vides" (indice n_τ) les autres pleines (indice n_β). Soit a le nombre moyen de "trous" traversés par un rayon d'incidence normale et b le nombre moyen de cases pleines qu'il traverse. L'épaisseur optique de la multicouche peut s'exprimer en fonction de l'indice macroscopique n et en fonction des indices n_τ et n_β,

$$n(a+b) = a \times n_\tau + b \times n_\beta$$

d'où $$n = \frac{a}{a+b} \times n_\tau + \frac{b}{a+b} \times n_\beta$$

ce qui démontre la relation (B) car :

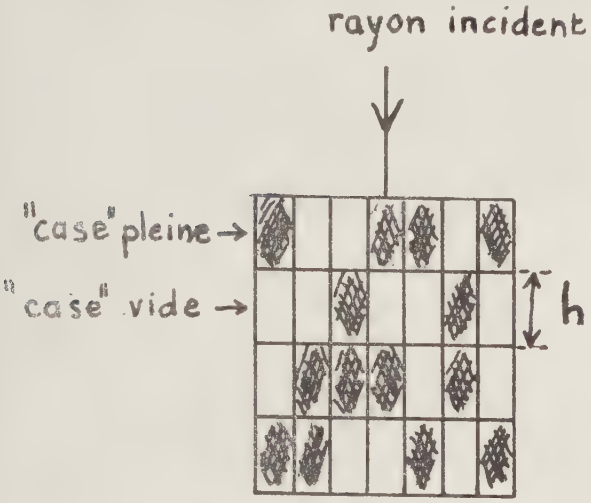


Fig. 21

$$\frac{a}{a+b} = \tau$$

et

$$\frac{b}{a+b} = \beta$$

3°) Conclusion

Relier le coefficient β à l'indice de réfraction n présente un double intérêt. Du point de vue de l'optique il est intéressant de savoir comment varie n en fonction de la "densité de matière". Par ailleurs, si l'on désigne par $[A^-]$ la "concentration" des chaînes liées à un carboxylate COO^- et par $[AH]$ celle des chaînes liées à un groupement carboxylique, β s'exprime par la relation,

$$\beta = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AH]}$$

ou

$$\beta = \frac{1}{1 + \frac{[AH]}{[A^-]}}$$

Le coefficient β qui est fonction du rapport acide stéarique/stéarate peut donc renseigner sur la composition des couches multiples. Ainsi par exemple, l'indice de réfraction de couches lacunées de stéarate de baryum prélevées à pH = 6,6 en présence d'une concentration de 10^{-2} mole/l d'ions Ba^{++} est 1,38 (fig. (18) courbe (2)). La courbe n = f (β) indique que β = 0,78. Par spectrométrie

infrarouge, on trouve $\beta = 0,82$. Les deux résultats sont compatibles dans la limite des incertitudes.

CHAPITRE IV

UTILISATION DES PROPRIETES OPTIQUES POUR L'ETUDE DE LA COMPOSITION ET DE LA STRUCTURE DES COUCHES MULTIPLES. COMPARAISON DES RESULTATS AVEC CEUX QUE L'ON OBTIENT PAR D'AUTRES METHODES.

I - UNE NOUVELLE METHODE D'ETUDE DE LA COMPOSITION ET DE LA STRUCTURE DES COUCHES MULTIPLES : "LA LACUNATION"

L'étude de la composition des films monomoléculaires se fait actuellement par mesure du potentiel de surface, celle de la composition et de la structure des couches multiples par des méthodes spectrométriques (infrarouge, diffraction de rayons X, R.P.E. etc...).

Nous proposons d'utiliser les caractéristiques du processus de lacunation et les propriétés optiques des couches lacunées pour obtenir des renseignements de composition et de structure des couches multiples. En effet, nous avons vu comment l'indice de réfraction n des couches multiples varie en fonction du "coefficient de remplissage" β qui donne la proportion de chaînes liées à un COO^-. Il en résulte que l'indice de réfraction peut nous renseigner sur la composition des multicouches.

Nous nous proposons de définir d'abord les paramètres qui caractérisent la "lacunation" et les couches lacunées, puis d'étudier la variation de ces paramètres en fonction de ceux qui caractérisent les conditions de prélèvement dont dépend la composition des multicouches (pression, pH, nature du cation, concentration cationique).

A) DEFINITION DES PARAMETRES DE "LACUNATION".

1°) Temps de lacunation

Comme nous l'avons vu, le temps de lacunation est le temps pendant lequel le film subit des modifications de ses

propriétés optiques, par action du solvant. Le temps de lacunation serait donc le temps nécessaire au solvant pour "extraire" les molécules d'acide stéarique des couches multiples. La durée de la lacunation devrait dépendre de la manière dont les molécules d'acide stéarique sont liées aux molécules de stéarate, autrement dit, de la structure des couches multiples.

2°) Indice de réfraction et aspect des couches lacunées, intervalle de lacunation.

Rappelons que les couches multiples prélevées sur lamelles couvre-objet ne présentent pratiquement pas de couleurs d'interférences, leur indice de réfraction étant très voisin de celui du support. Après immersion dans un solvant adéquat pendant un temps suffisant, trois cas peuvent se présenter. Si les couches multiples ne subissent aucune modification de leur aspect, ou ce qui revient au même, de leur indice de réfraction, on peut conclure qu'elles sont constituées par du stéarate pur. Si une "dissolution partielle" se produit cela signifie que les couches multiples contiennent à la fois du stéarate et de l'acide. Nous dirons que dans ces conditions nous sommes dans"l'intervalle de lacunation". Les "couches lacunées" obtenues présentent des couleurs d'interférences très vives caractéristiques de leur épaisseur optique. Enfin, si elles subissent une dissolution totale, cela signifie, ou qu'elles ne contiennent pas du tout de stéarate ou qu'elles contiennent une quantité de stéarate trop faible pour constituer un "squelette de stéarate" ("skeleton" selon l'expression de Blodgett) capable de résister à l'action du solvant de lacunation.

B) ETUDE DE LA VARIATION DES "PARAMETRES DE LACUNATION" EN FONCTION DES "PARAMETRES DE PRELEVEMENT".

1°) Pression de prélèvement

Nous avons prélevé, sur des lames identiques, à différentes pressions comprises entre 20 dynes/cm et 40 dynes/cm, un même nombre de couches à partir d'un support aqueux à pH = 7 contenant 10^{-4} mole/l de $BaCl_2$. Après lacunation, les couches multiples présentaient des couleurs d'interférences

pratiquement identiques, et à la précision de nos mesures, avaient le même indice de réfraction. Cela signifie que dans cet intervalle de pression, pour lequel les aires moléculaires varient très peu (voir isothermes), la composition du film est pratiquement indépendante de la pression.

2°) Influence du pH de prélèvement.

Aux "pH bas", les couches multiples sont entièrement solubles dans le solvant organique.

Aux "pH moyens" les faits observés sont différents suivant qu'il s'agit de stéarates de cations monovalents ou bivalents.

a) Si l'on "lacune" des couches multiples de stéarate de sodium prélevées à pH = 7 par exemple, il reste "un dépôt sur la lame de prélèvement ce qui indique qu'elles comportent des chaînes liées à des COO^-, mais en aucune façon des couches lacunées, si l'on réserve ce nom à des couches multiples qui présentent des couleurs d'interférences vives et homogènes, ce qui laisse entendre que la structure est détruite au cours du processus de lacunation.

b) Pour la plupart des cations bivalents que nous avons étudiés, il existe un intervalle de lacunation dont l'amplitude et la position dans l'échelle des pH dépend de la nature du cation. Les couches lacunées présentent des couleurs d'interférences vives et homogènes ce qui semble indiquer que les couches lacunées sont bien structurées.

Aux "pH élevés", quelles que soient la valence et la nature du cation, les couches multiples ne subissent aucune modification de leur indice de réfraction. Cela indique qu'elles sont constituées presque exclusivement de stéarate.

3°) Influence de la nature du cation.

L'influence de la nature des cations monovalents n'a pas été étudiée car l'inhomogéneité des couches multiples lacunées interdit toute mesure de l'indice de réfraction par la

méthode que nous avons utilisée.

Suivant la nature du cation bivalent, nous avons déterminé :

a) l'amplitude et la "position" de l'intervalle de la lacunation caractérisé par le pH du milieu de l'intervalle.

b) le temps de lacunation.

c) le type de couches prélevées.

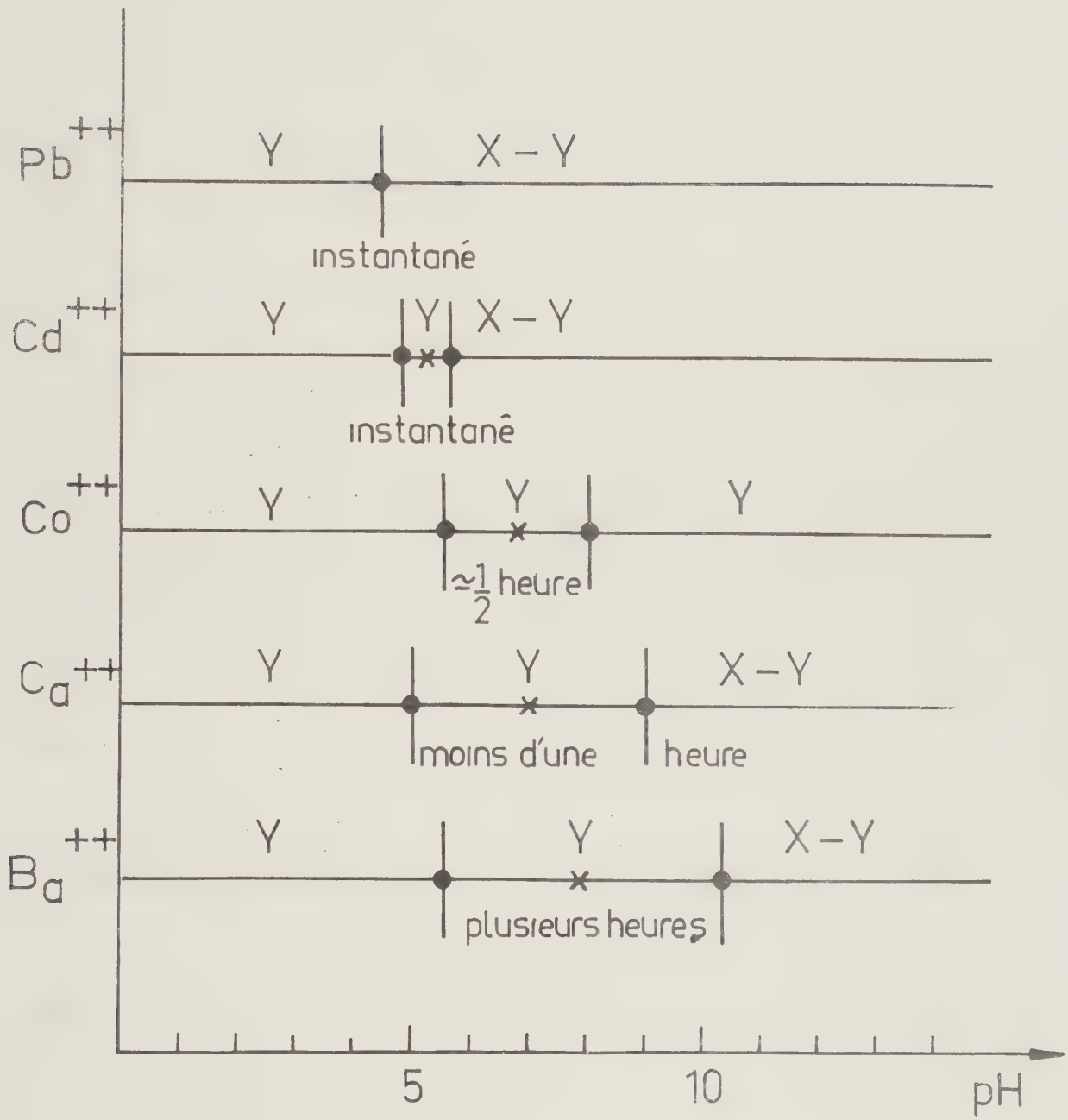
L'ensemble de ces résultats est porté sur la fig. (22).

Si le pH est inférieur à la borne supérieure de l'intervalle de lacunation, on prélève toujours des couches Y. Au délà de cette borne, on prélève en général des couches X-Y. La seule exception que nous ayons observée est celle de couches multiples de stéarate de cobalt, qui restent du type Y, même pour des pH plus élevés que la limite supérieure de l'intervalle de lacunation. Il est important de remarquer que, le cas du cobalt mis à part, la limite supérieure de l'intervalle de lacunation et le pH_{XY} défini au chapitre II, qui est, rappelons le, le pH en dessous duquel on prélève des couches Y et au-dessus des couches XY, coïncident. Contrairement à ce qu'affirment R.C. EHLERT (52) ainsi que HONIG et coll. (6), il semble donc que les couches X-Y, lorsqu'elles existent, soient constituées uniquement de stéarate, alors que les couches Y contiendraient de l'acide pur ou un mélange acide + stéarate, tout au moins pour les stéarates de Pb^{++}, Cd^{++}, Ca^{++} et Ba^{++}.

Sur la figure (22) les cations ont été classés de bas en haut suivant l'ordre des colonnes auxquelles ils appartiennent dans la classification périodique. Il en résulte qu'en suivant la verticale ascendante, l'on va des ions qui ont tendance à se lier par des liaisons ioniques, vers ceux qui ont tendance à former des liaisons covalentes.

Parmi les cations étudiés,

a) l'intervalle de lacunation des couches multiples au baryum est le plus long. Au fur et à mesure que l'on va vers les ions "covalents" l'amplitude de l'intervalle de lacunation



Pour chaque cation, l'intervalle de précipitation est délimité par deux traits verticaux.
Les temps indiqués sont les temps de demi-précipitation.

Fig. 22

décroit et devient pratiquement nulle pour le stéarate de plomb pour lequel nous ne sommes pas en mesure de donner deux valeurs distinctes pour les bornes de l'intervalle de lacunation. Il est possible d'obtenir des couches de stéarate de plomb lacunables, mais à cause de l'extrême étroitesse de l'intervalle de lacunation, l'expérience est difficilement réproductible.

b) Le centre de l'intervalle de lacunation se situe d'autant plus bas dans l'échelle des pH que le cation est plus "covalent".

c) Le temps de lacunation décroit lorsque l'on passe des cations "ioniques" aux cations "covalents".

4°) Influence de la concentration cationique.

Apparemment il suffit de faire varier la concentration du cation étudié. En fait il faut aussi ajuster le pH, ce que l'on fait habituellement avec de la soude ou de l'acide chlorhydrique, pour ne pas introduire par des tampons, d'ions supplémentaires. Les H^+ ou Na^+ ainsi introduits peuvent entrer en compétition avec le cation bivalent. C'est pourquoi, après avoir étudié l'influence de la concentration d'un cation bivalent en présence de cations monovalents à très faible concentration, nous avons examiné le cas d'un support aqueux contenant un mélange d'ions Ba^{++}, Cd^{++} ou Pb^{++} et d'ions Na^+ en quantité non négligeable par rapport aux cations bivalents.

a) Support aqueux ne contenant qu'un seul type de cation en quantité non négligeable.

Nous avons vu (chapitre II page 19) qu'à un pH donné (pH = 7,35) l'indice de réfraction des couches multiples lacunées augmentait en même temps que la concentration $C_{Ba^{++}}$ en ions Ba^{++}.

Au chapitre III, nous avons montré que le nombre de chaînes liées à un COO^- augmente en même temps que l'indice de réfraction. Il en résulte que le nombre de chaînes liées à un COO^- augmente avec la concentration en ions baryum à pH = cte.

L'effet de l'augmentation de concentration des ions Cd^{++} a été étudiée de façon qualitative. A pH = 5,3 et

$C_{Cd}^{++} = 10^{-4}$ mole/l, les couches multiples de stéarate de cadmium sont lacunables et l'on observe après lacunation des couleurs d'interférences vives et une baisse assez importante de l'indice de réfraction. Par contre, à ce même pH mais pour $C_{Cd}^{++} = 10^{-2}$ mole/l, les couches multiples ne subissent aucune modification visible après traitement par le solvant de lacunation, ce qui indique qu'elles sont constituées presque exclusivement de stéarate. L'effet d'une augmentation de concentration des ions Pb^{++} n'a pu être étudié de la façon décrite ci-dessus car l'intervalle de lacunation est extrêmement étroit.

b) Support aqueux contenant un mélange de cations.

Pour examiner le rôle éventuel des Na^+ ajoutés pour ajuster le pH nous avons dans certains cas fait varier la concentration en Na^+ du milieu par addition de NaCl.

Nous avons étudié le prélèvement à partir de supports aqueux contenant un mélange de cations Na^+ et l'un des cations Ba^{++}, Cd^{++} ou Pb^{++}. Dans le cas du stéarate de baryum à pH = 7,35, par exemple, nous n'avons observé aucune modification de l'indice de réfraction des couches prélevées en présence de Na^+ 10^{-2}M et Ba^{++} 10^{-4}M par rapport à celui observé pour des couches prélevées en présence de $C_{Ba}^{++} = 10^{-4}$M seul. Cependant une certaine"mouillabilité" des couches prélevées pourrait signifier que l'on prélève en fait un certain pourcentage de stéarate de sodium, car ce phénomène n'apparait pas, dans les mêmes conditions, en l'absence d'ions Na^+.

A pH $>$ 9,5 ajusté avec de la soude, en présence de $C_{Ba}^{++} = 10^{-4}$ mole/l, outre la mouillabilité, les couches, qui ne sont pas lacunables, présentent un aspect "laiteux" et inhomogène. Lorsque le pH est ajusté avec de la baryte, quelle que soit sa valeur et quelle que soit la concentration C_{Ba}^{++}, les couches sont homogènes, transparentes et non mouillables. De plus, la limite supérieure de l'intervalle de lacunation qui est de l'ordre de 9,5 en présence de Na^+ est reculée jusqu'à environ 10,5 en l'absence de ces cations.

Enfin la présence de stéarate de sodium dans le film

monomoléculaire étalé à la surface de l'eau se manifeste aux pH élevés, 10,5 par exemple ajusté avec NaOH par une forte désorption qui n'apparait pas lorsque le pH est ajusté avec $Ba(OH)_2$.

Pour les couches multiples de stéarate de cadmium nous nous sommes contentés de comparer les couleurs d'interférences d'un même nombre de couches lacunées prélevées les unes en présence de Na^+ 10^{-2}M et Cd^{++} 10^{-4}M, les autres en présence de Cd^{++} 10^{-4}M seulement, tous les autres paramètres étant identiques. Les couleurs d'interférences observées étaient très sensiblement les mêmes, ce qui indique une composition très voisine. Comme pour le stéarate de baryum ces couches présentent une certaine mouillabilité.

L'étude de variation de l'indice de réfraction ou même simplement des comparaisons de couleurs d'interférences n'ont pu être faites pour le stéarate de plomb, pour les raisons données au paragraphe précédent. Rappelons que même en présence d'une forte concentration en Na^+ (10^{-1}mole/l) les couches multiples de stéarate de plomb ne sont jamais mouillables ce qui indique qu'il y a une forte adsorption spécifique des cations Pb^{++} par rapport aux cations Na^+.

Pour expliquer les faits liés à la mouillabilité des couches, nous nous proposons d'utiliser la lacunation pour comparer l'adsorption spécifique des cations bivalents étudiés.

c) Adsorption spécifique comparée des ions Ba^{++}, Cd^{++} et Pb^{++}.

Nous avons comparé l'adsorption spécifique du baryum cadmium et plomb, en effectuant des prélèvements à partir de supports aqueux contenant des mélanges équimoléculaires d'ions Cd^{++} et Ba^{++} d'une part d'ions Cd^{++} et Pb^{++} d'autre part et en observant leurs paramètres de lacunations . Des couches prélevées à pH = 7,5 en présence de $0,5 \times 10^{-4}$ mole/l d'ions Cd^{++} et $0,5 \times 10^{-4}$ mole/l d'ions Ba^{++} se sont avérées non lacunables, propriété qui caractérise à ce pH, les couches de stéarate de cadmium. Par contre, à pH = 5,3 en présence des mêmes concentrations ioniques les couches étaient instantanément lacunables

et présentaient un aspect un peu laiteux, ce qui encore est caractéristique des couches de stéarate de cadmium. Il en résulte donc que le cadmium s'adsorbe préférentiellement au baryum.

Des couches prélevées à pH = 5,3 en présence de 0,5 mole/l d'ions Cd^{++} et 0,5 mole/l d'ions Pb^{++} se sont avérées non lacunables. Elles sont donc probablement constituées de stéarate de plomb. L'adsorption spécifique peut être donc classée par ordre décroissant

$$Pb^{++} > Cd^{++} > Ba^{++}$$

La forte adsorption spécifique du plomb pourrait expliquer la "non mouillabilité" de ces couches, même en présence de fortes concentrations de sodium.

II - COMPARAISON ENTRE LA COMPOSITION DU FILM MONOMOLECULAIRE ET CELLE DES COUCHES MULTIPLES.

La composition et la structure des couches multiples dépendent évidemment de celles du film monomoléculaire étalé à la surface du support aqueux à partir duquel le prélèvement est effectué. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de comparer les résultats de nos mesures sur les couches multiples avec ceux que l'on peut obtenir sur le film monomoléculaire par des mesures de potentiel de surface en fonction du pH du support aqueux effectuées dans notre laboratoire par J. MICHEL et M. VINCENT.

Toutefois, une utilisation, même qualitative, des résultats expérimentaux nécessite quelques rappels théoriques.

A) RAPPELS THEORIQUES

Les physiciens des surfaces ont coutume d'appeler potentiel de surface ΔV, la différence de potentiel de surface entre la surface du support aqueux recouvert d'un film monomoléculaire constitué par des molécules polaires, et la surface aqueuse nue constituée par les dipôles de l'eau,

$$\Delta V = V \text{ (eau + film)} - V \text{ (eau)}$$

D'après cette définition, ΔV apparait être le "potentiel de surface" dû à la composante verticale μ du moment dipôlaire qui résulte de la présence du film monomoléculaire. En fait, il tient compte de la réorientation des dipôles de l'eau, et est donné par la relation de Helmholtz.

$$V = 4 \pi n \mu.$$

n : nombre de molécules étalées par unité de surface.

Comme le moment dipôlaire des molécules de stéarate est plus faible que celui de l'acide stéarique, la transformation de l'acide en stéarate, lorsque le pH du support aqueux augmente, se traduit par une baisse du potentiel de surface. Si en outre les molécules de stéarate sont ionisées il apparait dans l'expression du potentiel de surface, un deuxième terme negatif, qui a pour effet d'accentuer la chute de ΔV, au cours de la transformation de l'acide stéarique en stéarate.

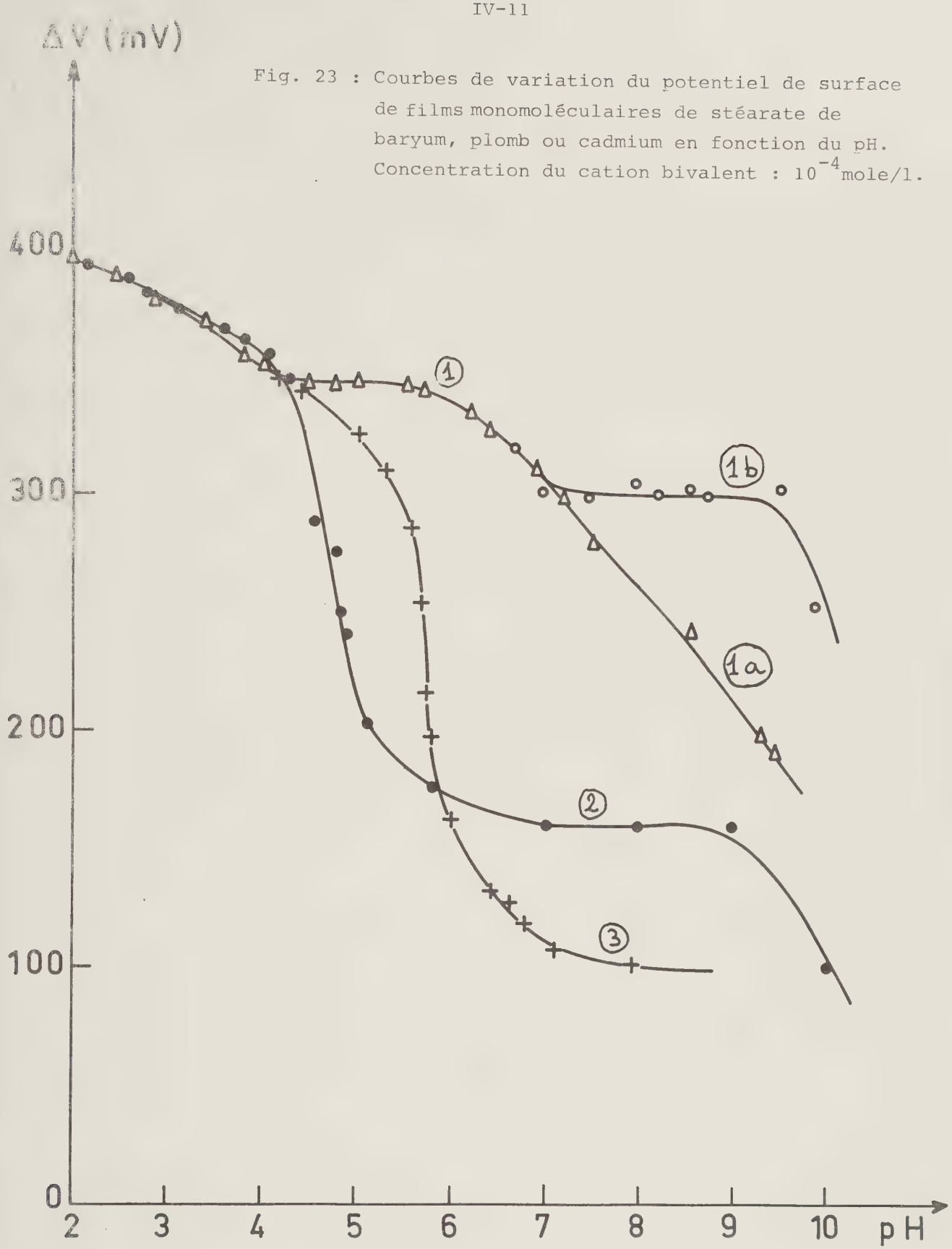
B) COURBES DE VARIATION DU POTENTIEL DE SURFACE EN FONCTION DU pH DU SUPPORT AQUEUX. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS PAR "LACUNATION"

Les courbes présentées sur la figure (23) indiquent les variations du potentiel de surface ΔV en fonction du pH, pour des films monomoléculaires d'acide stéarique étalés à la surface de solutions aqueuses contenant des cations Cd^{++}, Pb^{++} ou Ba^{++}. Toutes ces mesures ont été faites à une aire moléculaire de 23 $\mathring{A}^2$ car les isothermes montrent que la pression correspondante est sensiblement égale à notre pression de prélèvement, soit 25 dynes/cm.

1°) Comparaison entre les courbes $\Delta V = f$ (pH) et les intervalles de lacunation.

Examinons d'abord la courbe de variation du potentiel de surface en fonction du pH pour un film d'acide stéarique étalé à la surface d'un support aqueux contenant 10^{-4} mole/l d'ions Pb^{++} (fig. 23) courbe (2). On observe un palier incliné jusqu'à pH $\simeq$ 3, suivi d'une variation brutale du potentiel de surface entre pH $\simeq$ 4,5 et pH $\simeq$ 5,5, puis un palier sur plusieurs unités de pH.

Fig. 23 : Courbes de variation du potentiel de surface de films monomoléculaires de stéarate de baryum, plomb ou cadmium en fonction du pH. Concentration du cation bivalent : 10^{-4} mole/l.



Courbe ① : $C_{Ba^{++}} = 10^{-4}$ mole/l
① a : pH basique ajusté à la soude
① b : " " baryte
Courbe ② : $C_{Pb^{++}} = 10^{-4}$ mole/l
Courbe ③ : $C_{Cd^{++}} = 10^{-4}$ mole/l

A partir de pH $\simeq$ 9 on observe une nouvelle chute importante du potentiel.

Compte tenu des remarques précédentes, la chute du potentiel pour $4,5 \lesssim pH \lesssim 5,5$ est due à la transformation de l'acide stéarique en stéarate de plomb. L'intervalle de lacunation que nous avons observé pour une même concentration cationique du support aqueux est très étroit et se situe sensiblement à pH = 4,4. Il y a donc un certain décalage entre la composition du film monomoléculaire et celle des multicouches.

Dans la zone de pH étudiée la courbe $\Delta V = f(pH)$ pour le stéarate de cadmium ($C_{Cd^{++}} = 10^{-4}$ mole/l) a une allure analogue à la courbe correspondante pour le stéarate de plomb, mais l'intervalle de pH pour lequel existe le "mélange" est nettement plus large, environ d'une unité de pH. De même, c'est d'environ une unité de pH que l'intervalle de lacunation du stéarate de cadmium est plus large que celui du stéarate de plomb. Comme dans le cas du plomb, il existe un décalage entre la zone de pH où le potentiel chute "brutalement" et l'intervalle de lacunation. L'allure générale de la courbe $\Delta V = f(pH)$ tracée en présence d'une concentration $C_{Ba^{++}} = 10^{-4}$ mole/l est très différente de celles tracées en présence de plomb ou de cadmium. Jusqu'à pH $\simeq$ 4,3, elle se confond avec les courbes $\Delta V = f(pH)$ tracées en présence de 10^{-4} mole/l d'ions Pb^{++} ou Cd^{++}. On peut donc admettre que le film superficiel est composé essentiellement d'acide stéarique. Entre pH $\simeq$ 4,3 et pH $\simeq$ 4,7 il se produit une chute de potentiel mais beaucoup plus faible que celles qui se produisent dans un intervalle voisin de pH et que nous avons attribuée à l'apparition du stéarate de plomb ou de cadmium.

Compte tenu du comportement habituel des "savons" en phase volumique, nous avons émis l'hypothèse qu'il apparaitrait une "forme associée" stéarate-acide au cours de la chute de potentiel observée. Les études faites par spectrométrie infrarouge, dont les résultats seront exposés dans le prochain paragraphe, confirment, de façon spectaculaire, cette hypothèse.

Vers pH $\simeq$ 6 on observe l'amorce d'une chute de potentiel beaucoup plus importante. Si le pH du support aqueux est ajusté avec de la soude, ce qui introduit des quantités croissantes d'ions Na^+, la"chute" se poursuit au-délà de pH = 10 ("branche" a). Si par contre l'on ajuste le pH avec de la baryte, auquel cas on n'introduit dans le support aqueux que des cations Ba^{++}, il apparaît un nouveau palier qui débute à pH $\simeq$ 7,5 et se poursuit jusqu'à pH $\simeq$ 10,5 où une nouvelle chute importante du potentiel est amorcée ("branche" b).

La borne inférieure de l'intervalle de lacunation du stéarate de baryum (pH $\simeq$ 5,5) se situe sur le palier de la courbe $\Delta V = f$ (pH) qui sépare la première et la deuxième"chute" de potentiel. Lorsque les pH basiques sont ajustés avec de la soude, la borne supérieure de l'intervalle de lacunation est aux environs de pH=9,5. Lorsque l'on utilise la baryte, la borne supérieure de l'intervalle de lacunation est à environ pH $\simeq$ 10,5.

Dans le cas du baryum, comme dans les cas précédents, on observe un certain décalage entre les zones de pH où la composition du film monomoléculaire subit des modifications importantes et l'intervalle de lacunation.

2°) Commentaires

Dans le cas du stéarate de baryum, nous attribuerons la chute importante de potentiel qui se poursuit au délà de pH $\simeq$ 7,5 (branche a), à la présence d'une quantité croissante de stéarate de sodium (pH ajusté avec NaOH) dans le film superficiel. Nous constatons en effet que si le pH est ajusté avec $Ba(OH)_2$ (branche b), le potentiel garde une valeur pratiquement constante jusqu'à pH $\simeq$ 9,5. Par ailleurs, on observe une chute du potentiel analogue, dans la même zone de pH, lorsque le support aqueux ne contient que des cations Na^+. La présence de stéarate de sodium dans le film superficiel est confirmée par le fait qu'à pH > 9,5, ajusté avec NaOH, on prélève une certaine proportion de stéarate de sodium. En effet, les multicouches ont un aspect "laiteux" et inhomogène, très caractéristique, qui n'apparait jamais, quel que soit le pH, ajusté avec $Ba(OH)_2$.

Nous attribuons la "deuxième chute" de potentiel pour le stéarate de plomb, également à la présence dans le film superficiel de stéarate de sodium. Cependant comme l'adsorption spécifique du plomb est plus élevée que celle du baryum, la chute de potentiel est amorcée à un pH plus élevé, lorsque la quantité d'ions Na^+ dans le support aqueux est suffisante pour qu'ils entrent en compétition avec les ions Pb^{++}.

Dans tous les cas nous avons observé des "décalages" entre les intervalles de lacunation et les zones de pH où les variations importantes de potentiel se produisent. Ce décalage pourrait être attribué à un prélèvement "préférentiel" de certaines molécules, par exemple du stéarate de plomb ou de cadmium par rapport à l'acide stéarique, ou a un changement des valeurs des constantes d'équilibre. En effet, la variation d'enthalpie libre standard, dont dépend la constante d'équilibre du système acide stéarique/stéarate, est vraisemblablement différente lorsque les dipôles de ces molécules subissent l'influence des dipôles de l'eau et lorsque, au moment du prélèvement, on modifie leur environnement.

Pour terminer, rappelons que le temps de lacunation du stéarate de baryum est extrêmement long par rapport à ceux des stéarates de plomb et de cadmium, ce qui implique que les structures sont différentes. Nous attribuons la durée de lacunation du stéarate de baryum à la nécessité de "détruire" l'association acide-stéarate avant "d'extraire" les molécules d'acide stéarique des multicouches.

III - COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE AVEC LES RESULTATS OBTENUS PAR "LACUNATION".

Tous les spectres d'absorption infrarouge ont été obtenus et étudiés par C. VOGEL et J. CORSET (51) à partir de lames de fluorine comportant au moins 200 couches prélevées sous une pression de 25 dynes/cm, pour divers pH du support aqueux.

1°) Cas du stéarate de sodium.

Le spectre d'absorption infrarouge de multicouches prélevées à pH =7,4 par exemple en présence d'une concentration de 10^{-4} mole/l d'ions Na^+, montre qu'elles sont constituées d'un mélange d'acide stéarique et de stéarate de sodium. Ce spectre

présente en effet deux pics (1540 et 1580 cm^{-1}) caractéristiques du groupe carboxylate COO^- et un pic à 1700 cm^{-1} caractéristique du groupe carboxyle de l'acide stéarique. Après lacunation quasi instantanée, on constate la disparition du pic $\nu_{C=O}$ = 1700 cm^{-1}. Rappelons qu'après lacunation il reste sur la lame un "dépôt" inhomogène qui est donc constitué par du stéarate de sodium.

2°) Cas du stéarate de plomb.

La détermination de la composition des couches multiples par spectrométrie infrarouge et les résultats obtenus par lacunation coïncident remarquablement.

Le spectre de couches prélevées à pH = 4 en présence d'une concentration en ions Pb^{++} très voisine de 10^{-4} mole/litre, comporte un pic à 1700 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$) caractéristique de l'acide stéarique, mais pas de pic correspondant à la vibration du carboxylate COO^-. Ces couches, par ailleurs entièrement solubles dans le solvant de lacunation, sont donc constituées d'acide stéarique.

A pH = 4,4 (notre intervalle de lacunation), le spectre des multicouches présente des pics caractéristiques du carboxylate COO^- à 1513 cm^{-1} et à 1540 cm^{-1} ainsi que le pic caractéristique du groupe carboxyle à 1700 cm^{-1}. Les multicouches sont donc constituées d'un mélange d'acide stéarique/stéarate de plomb. Les mesures des densités optiques montrent qu'il y a 85% de stéarate et 15% d'acide. Après une lacunation quasi instantanée tout l'acide est dissout, ainsi que le confirme la disparition du pic $\nu_{C=O}$ à 1700 cm^{-1}.

3°) Cas du stéarate de cadmium

Le spectre d'absorption de 200 couches de stéarate de cadmium prélevées à pH=5,3 en présence de 10^{-4} mole/l d'ions Cd^{++} (milieu de l'intervalle de lacunation), comporte en particulier un pic d'absorption à 1700 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$) et un pic à 1542 cm^{-1} (ν_{COO^-}), ce qui montre que les multicouches sont constituées d'un mélange d'acide et de stéarate de cadmium. Après lacunation quasi instantanée il y a disparition totale du pic à 1700 cm^{-1}. Donc, comme pour les stéarates de plomb et de sodium tout l'acide est dissout.

4°) Cas du stéarate de baryum.

Le spectre (a) de la figure (24) est le spectre d'absorption, de 200 couches de stéarate de baryum prélevée à pH = 7 en présence de 10^{-4} mole/l d'ions Ba^{++}. Le pic à 1713 cm^{-1} qui correspond à la vibration du carboxyle est légèrement déplacé. En outre, le spectre comporte un pic à 1578 cm^{-1} qui était absent des spectres du stéarate de sodium plomb ou cadmium. L'ensemble de ces deux pics a été attribué à la présence dans les multicouches d'une forme associée stéarate de baryum-acide stéarique, ce qui confirme notre hypothèse. Enfin le pic à 1509 cm^{-1} qui correspond à la vibration du carboxylate COO^- montre que les couches multiples contiennent également du stéarate de baryum "libre".

Les spectres (b)(c)(d) et (f) correspondent respectivement aux multicouches lacunées pendant 1 minute, 30 minutes, 60 minutes et 10 heures.

On constate que l'intensité des pics à 1713 cm^{-1} et 1578 cm^{-1} qui ont été attribués à la présence de la forme associée stéarate-acide décroit, au profit du pic à 1509 cm^{-1} dont l'intensité augmente. Donc au cours de la lacunation, l'association stéarate-acide est progressivement détruite. En même temps la quantité de stéarate de baryum "libre" augmente.

A partir des mesures des densités optiques du pic ν_{COO^-} à 1509 cm^{-1} avant, et après lacunation complète, on montre que l'association est du type 1-1, soit une molécule d'acide stéarique pour une molécule de stéarate de baryum. Les mesures des densités optiques correspondant aux vibrations de la chaîne carbonée (ν_{sCH_2} =2849cm^{-1}), avant et après lacunation complète, confirment que l'association est 1-1.

Enfin l'amplitude et la position de notre intervalle de lacunation sont entièrement confirmés par les résultats obtenus en infrarouge.

IV - ETUDE DE L'EPAISSEUR DES COUCHES PAR DES METHODES OPTIQUES ET PAR LA DIFFRACTION DE RAYONS X.

L'ensemble des résultats obtenus par lacunation, mesures du potentiel de surface et infrarouge nous ont permis de mettre en évidence l'existence de différences de structure entre

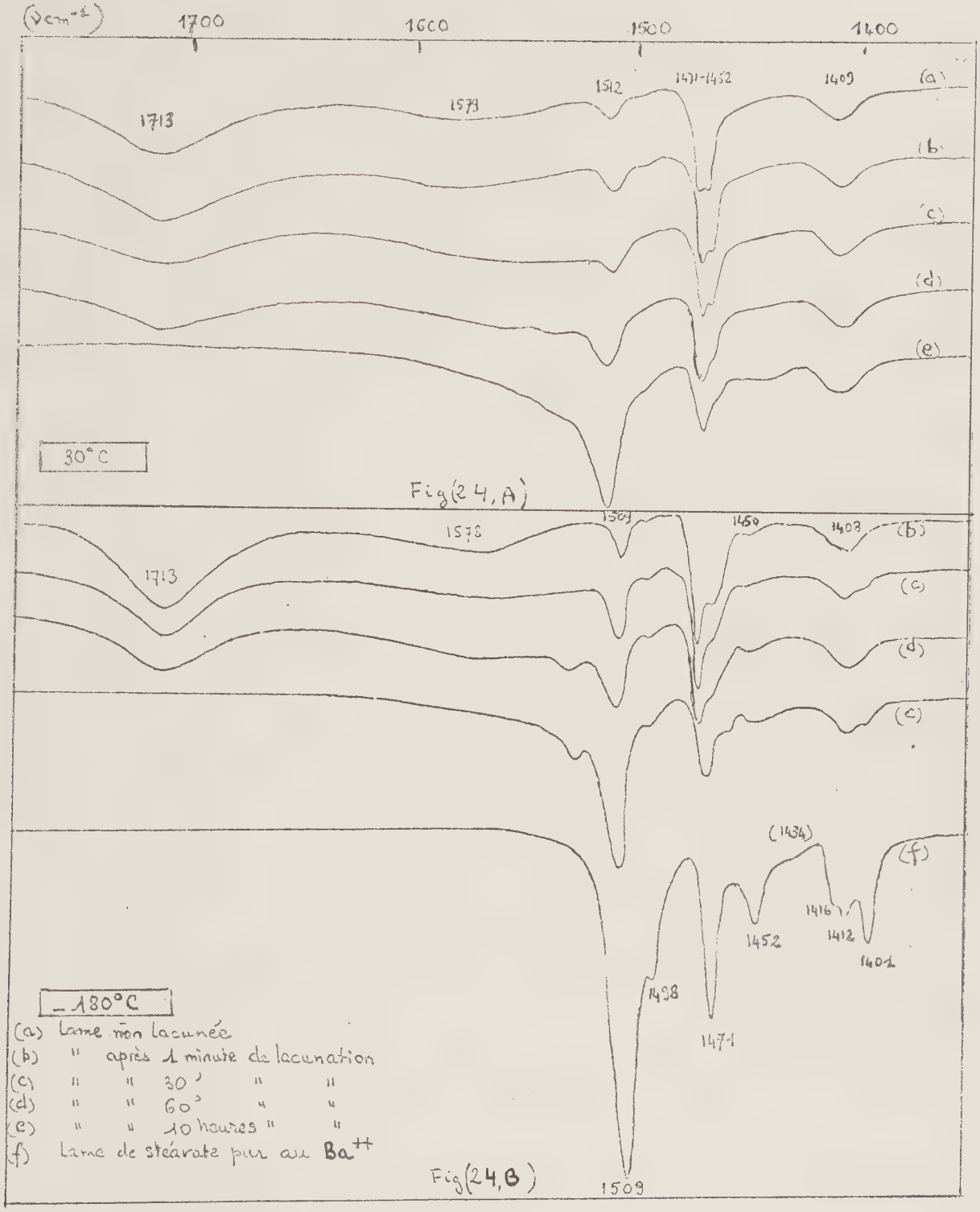


Fig. 24 Modification du spectre d'absorption de 200 couches de stéarate de baryum prélevées à pH = 7, en fonction du temps de lacunation.

Fig. (24 A) : Spectre obtenu à 30°C

Fig. (24B) : Spectre obtenu à -180°C.

les couches multiples de stéarate de cadmium par exemple, et celles de stéarate de baryum, dues à la présence, pour ces dernières, d'une forme associée acide-stéarate. Par ailleurs, nous avons constaté que les couches X-Y ou X pures, qui ne seraient composées que de stéarate, ont une composition et donc probablement une structure différente de celle des couches Y du même stéarate. Nous nous sommes demandés si ces différences de structure se manifesteraient par des différences dans l'épaisseur des couches multiples. Les mesures de la "distance réticulaire" et de l'épaisseur optique des couches multiples, lacunées ou non, de stéarate de baryum ont été décrites au chapitre II. Nous nous proposons d'utiliser les mêmes méthodes optiques et la diffraction des rayons X pour étudier l'épaisseur de couches multiples d'acide stéarique, de couches multiples Y de stéarate de cadmium non lacunées et lacunées ainsi que de couches X-Y et X pures de stéarates de cadmium et de plomb.

A) EPAISSEUR DES COUCHES MULTIPLES D'ACIDE STEARIQUE

Nous avons mesuré l'épaisseur optique de 57 couches Y d'acide stéarique prélevées à pH = 4,8 sur une lame de verre d'indice de réfraction 1,80. La position du minimum de la courbe donnant le coefficient de réflexion R en fonction de la longueur d'onde incidente montre que l'épaisseur optique de ces couches est sensiblement la même que celle de 57 couches Y de stéarate de baryum non lacunées. Par ailleurs, l'absence de couleur d'interférences des couches d'acide stéarique prélevées sur verre ordinaire ($n = 1,5$), montre que leur indice de réfraction est sensiblement le même que celui des couches de stéarate de baryum. Il en résulte que l'épaisseur géométrique doit aussi être sensiblement la même.

B) EPAISSEUR DES COUCHES MULTIPLES DE STEARATE DE CADMIUM.

1°) Epaisseur des couches multiples non lacunées.

La "distance réticulaire" des couches multiples non lacunées de stéarate de cadmium a été mesurée par diffraction de rayons X dans les conditions définies au chapitre II.
Les mesures ont été effectuées sur un échantillon comportant

80 couches Y prélevées à pH = 5,3. Nous avons trouvé une distance légèrement inférieure à celle des couches Y au baryum, soit $d = 50,0 \pm 0,3$ Å . Comme dans le cas du stéarate de baryum, nous admettons que l'épaisseur totale des couches multiples est Nd, N étant le nombre de couches Y prélevées.

2°) Epaisseur des couches multiples lacunées.

Essais de diffraction de rayons X.

Nous avons tracé la courbe de variation du coefficient de reflexion R = f (N), N étant le nombre de couches lacunées prélevées à pH = 5,3 (fig. (25)).

On constate que les minima et les maxima se succèdent régulièrement ce qui indique que l'épaisseur totale des couches lacunées croît proportionnellement au nombre de couches prélevées, mais les épaisseurs optiques calculées à partir de ces maxima et minima sont très faibles.

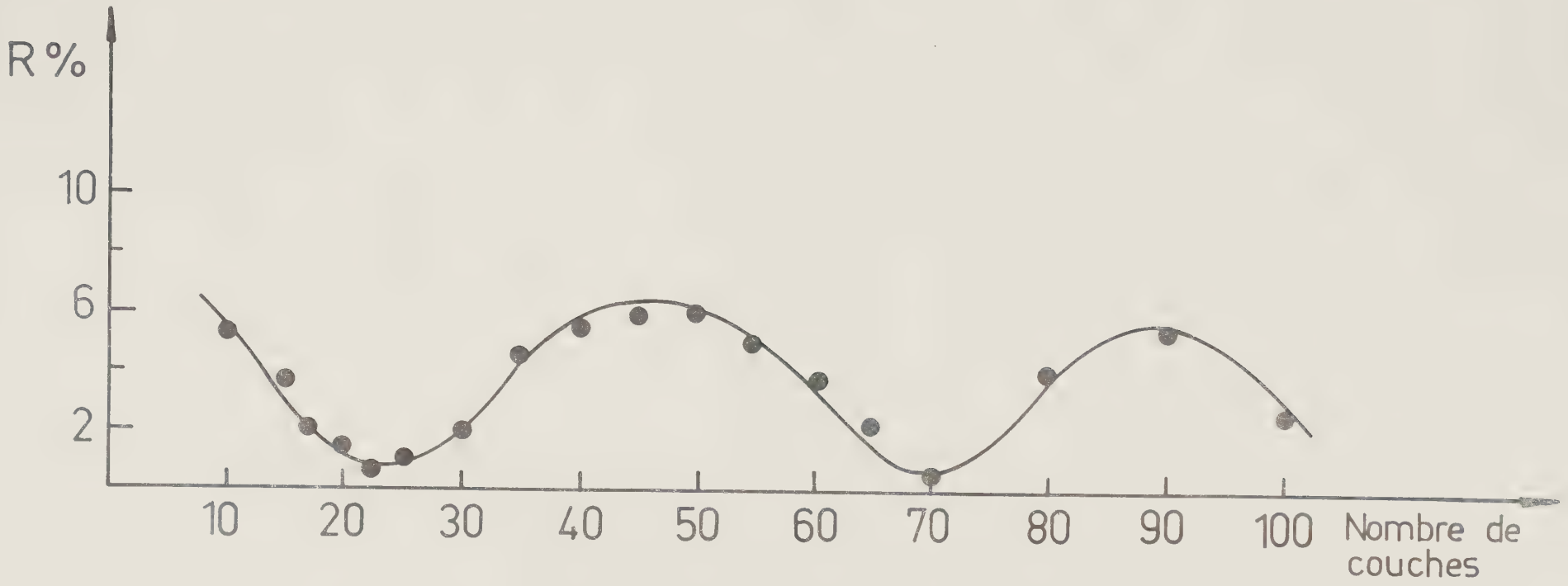
On pourrait expliquer ces résultats soit par un indice de réfraction très fortement abaissé, soit par une diminution de l'épaisseur géométrique des couches multiples, au cours de la lacunation.

Si l'on fait l'hypothèse que l'épaisseur géométrique n'a pas été modifiée par la lacunation et que l'on calcule l'indice de réfraction des couches à partir des épaisseurs optiques, l'on trouve des valeurs d'indice extraordinairement faibles. Ainsi la valeur moyenne de l'indice calculé à partir des abscisses des maxima et minima de la courbe R = f (N) est n = 1,09.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons calculé l'indice de réfraction à partir de la relation qui lie le coefficient de reflexion R_m aux minima de la courbe R = f (N) à l'indice de réfraction n des couches multiples. La résolution de l'équation $R_m = f(n)$ donne deux solutions, possibles à priori $n_1 = 1,33$ et $n_2 = 1,17$.

Il n'est pas possible, comme nous l'avons fait pour le stéarate de baryum d'éliminer l'une des deux solutions En effet, pour le stéarate de baryum l'une des deux solutions coïncidait sensiblement avec la valeur de n trouvée à partir des longueurs d'onde aux minima et maxima de reflexion, alors que l'autre solution en était très éloignée. Dans le cas présent les

Fig. 25 Variation du coefficient de reflexion en fonction du nombre de couches de stéarate de baryum lacunées.



solutions de l'équation $R_m = f(n)$ sont trop éloignées du résultat obtenu à partir des épaisseurs optiques. Si l'on prend comme valeur pour l'indice de réfraction $n_1 = 1,33$, la "perte d'épaisseur" au cours de la lacunation serait de l'ordre de 17%. Si l'on prend $n_2 = 1,17$ la perte d'épaisseur ne serait que de l'ordre de 6%.

Toutefois, si l'on tient compte du fait que le pH de prélèvement (5,3) est sensiblement au milieu de l'intervalle de lacunation et que l'indice de réfraction des couches multiples non lacunées est est voisin de 1,5, la première solution semble plus raisonnable.

Nous n'avons pas réussi à observer la diffraction de rayons X par des couches multiples de stéarate de cadmium lacunées, ce qui semble confirmer une destruction, au moins partielle, des "plans réticulaires".

C) EPAISSEUR D'UN ENSEMBLE DE COUCHES X-Y OU X PURES

1°) Position du problème.

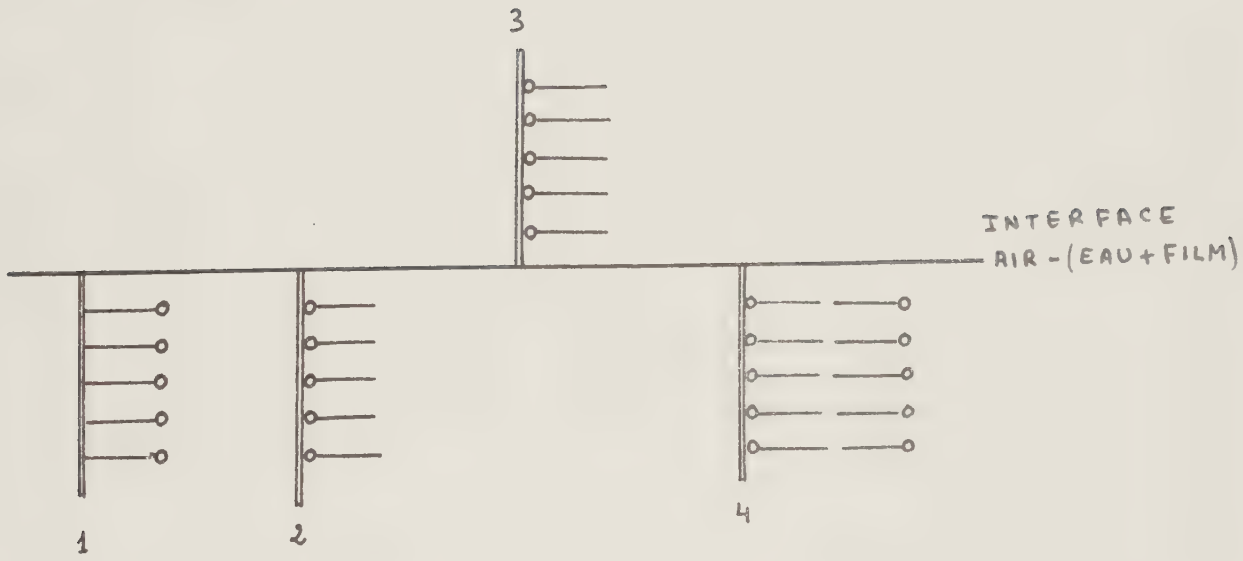
Rappelons que si l'on tient compte uniquement du mécanisme de prélèvement de couches X la distance (d') entre groupes carboxyles devrait être sensiblement d'une longueur de chaîne de l'acide stéarique, soit 25 Å (voir figures 1a et 1b de l'introduction). Comme toutes les mesures par diffraction de rayons X faites par différents chercheurs ont toujours montré que la distance entre carboxyles est en fait de l'ordre de 50 Å (comme pour les couches Y), différents "mécanismes de formation" ont été imaginés. Nous nous proposons de rappeler brièvement quelques uns de ces "mécanismes".

2°) "Mécanismes" de formation de couches X ou XY

Les schémas des figures (26) et (27) rappellent quelques uns des mécanismes de formation de couches X ou XY.

Pour expliquer les distances entre groupes carboxyles des couches X, LANGMUIR (4) propose un mécanisme selon lequel il se produirait un retournement des molécules lorsqu'elles sont immergées dans le support aqueux.

Nous schématisons sur la fig. (26) le prélèvement des deux premières couches X. Après la première immersion il se produirait un retournement des molécules et par conséquent, le prélèvement à l'émersion ne serait pas possible (figures 26 1,2 et 3)



1 Lame après la première immersion

2 " " "retournement" des molécules

3 " " la première émersion sans prélèvement

4 " " la deuxième immersion

Fig. 26

car la surface de la lame ne comporte pas de dipôles.

Au cours de la deuxième immersion la lame prélève (fig. 26,4) . Mais à la deuxième émersion la lame devrait prélever et les couches ne seraient pas alors du type X. De plus, du point de vue énergétique, un retournement qui amènerait au contact de l'eau les longues chaînes hydrophobes de ces molécules paraît improbable.

Selon CHARLES (22) fig. (27 a), qui propose également un retournement, celui-ci se produirait pendant toutes les immersions d'ordre impair.

Nous formulons les mêmes réserves qu'à propos du mécanisme de Langmuir.

Le mécanisme de formation de "couches X pures" que nous avons proposé (24) est schématisé sur la fig. (27 b). Nous avons envisagé un "dépliement" des molécules au cours de chaque émersion. Plusieurs faits expérimentaux sont en faveur de ce mécanisme de prélèvement:

a) La lame émerge du "bain" parfaitement sèche en apparence, ce qui est en accord avec le fait que la lame est hydrophobe à chaque émersion.

b) La distance "réticulaire" de l'ordre de 50 Å pour les "couches X pures" est en accord avec la structure proposée.

c) Il est raisonable au point de vue énergétique que la molécule se "déplie" lors de l'émersion de la lame, puisque ce mécanisme n'exige pas que l'on immerge dans l'eau les chaînes hydrophobes.

d) Enfin, cette hypothèse de structure est, nous semble-t-il, confirmée par le fait que nous n'ayons pas réussi à prélever des "couches X pures" en présence d'ions monovalents Cs^+ ou Na^+.

Enfin, selon HONIG (25), fig. (27c), une partie des molécules (au maximum 50% des molécules) se retourneraient et viendraient se lier par leurs groupes polaires aux groupes polaires des molécules qui ne se sont pas "retournées". Comme

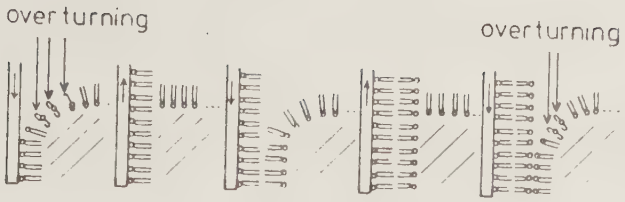
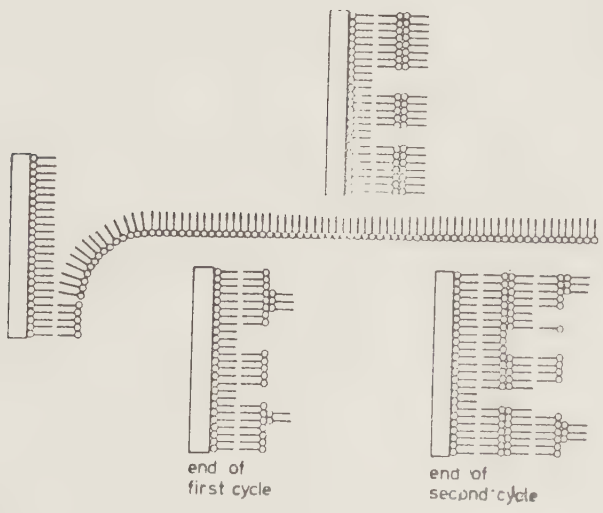


FIG. 3. Charles' picture of the formation of X-type films

(a)

(b)



(c)

Fig. 27

Langmuir, Honig suppose que les transformations se produisent pendant que les couches sont immergées dans le support aqueux de prélèvement. Dans le cas où 50% des molécules se retournent les couches sont du type X, car la surface de la lame ne comportant aucun dipôle, le prélèvement à l'émersion est impossible. Si le pourcentage des molécules qui se retournent est inférieur à 50% les couches sont X-Y. Une telle hypothèse n'est pas à exclure à priori car les couches multiples subissent des modifications de structure qui favorisent la formation des couches X-Y, lorsqu'elles sont immergées dans le support aqueux. Cependant l'énergie élevée qu'il faudrait fournir pour "plonger" dans l'eau les longues chaînes hydrophobes des molécules de stéarate n'est pas, nous semble-t-il, en faveur de ce mécanisme.

Un point qui à notre connaissance n'a été étudié par aucun des chercheurs est celui de l'épaisseur totale d'un nombre donné de couches X ou X-Y. Selon les mécanismes proposés par Langmuir et Charles, l'épaisseur d'un nombre donné de couches X devrait être moitié de celle du même nombre de couches Y. Il résulte du mécanisme que nous avons proposé que l'épaisseur d'un même nombre de couches X, X-Y ou Y est la même.

HONIG (16), fait remarquer que l'épaisseur totale d'un nombre donné de couches X est plus faible que celle du même nombre de couches Y, mais il n'en a pas tenu compte car selon le mécanisme de formation qu'il propose, l'épaisseur devrait être la même. C'est pourquoi il nous a paru important d'évaluer directement l'épaisseur des couches multiples X-Y et X.

3°) Méthodes utilisées pour évaluer l'épaisseur de couches X ou XY.

Nous avons montré que les couches multiples de tous les stéarates que nous avons étudiées ont sensiblement le même indice de réfraction. La comparaison des couleurs d'interférences de couches multiples prélevées sur un support de même nature revient donc à une comparaison qualitative de leur épaisseur. Pour que les couleurs d'interférences soient suffisamment vives nous avons d'une part effectué des prélèvements sur du verre d'indice 1,8 (très différent de l'indice des couches multiples), d'autre part sur lamelles porte-objet chromées par évaporation sous vide.

Des lames recouvertes d'un nombre donné de couches Y de stéarate de baryum ont été utilisées comme "étalons d'épaisseur". Comme les couches non lacunées de tous les stéarates que nous avons étudiés ont sensiblement le même indice de réfraction nous avons estimé qu'une lame de même nature recouverte avec des

couches X-Y ou X pures portait un film sensiblement de même épaisseur que le "film étalon" lorsque la couleur d'interférences observée était sensiblement la même.

Dans le cas de couches X-Y de stéarate de plomb, nous avons vérifié, par la méthode interférométrique décrite au chapitre II, les résultats obtenus par la méthode ci-dessus.

4 °) Résultats expérimentaux.

Nous avons tout d'abord construit plusieurs "lames étalon" comportant différents nombres de couches Y de stéarate de baryum. Puis nous avons évalué le nombre de couches multiples X-Y ou X pures de stéarate de cadmium ou de plomb ayant les mêmes couleurs d'interférences que les lames étalon. L'ensemble des résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau (III).

Une première constatation est qu' un même nombre de couches XY ou X pures ont sensiblement la même couleur d'interférences donc sensiblement la même épaisseur.

Un même nombre de couches Y, qu'elles soient de stéarate de baryum ou de cadmium, ont, à peu de choses près, la même couleur, donc même épaisseur.

Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, on constate que le nombre de couches "X-Y" (ou X pures) n'est ni égal au nombre de couches Y, ni égal au double du nombre de couches Y de stéarate de baryum ayant la même couleur d'interférences. Il en résulte que l'épaisseur d'une couche X-Y (ou X pure) n'est ni égale à l'épaisseur E_Y d'une couche Y, ni égale à la moitié de celle d'une couche Y. En fait on constate que l'épaisseur E_{X-Y} d'une couche X-Y ou X pure est sensiblement égale aux 2/3 de celle d'une couche Y.

Pour vérifier les résultats obtenus par la méthode précédente, nous avons mesuré les variations du coefficient de réflexion R de 60 couches X-Y de stéarate de plomb prélevées sur une lame d'indice de réfraction 1,8, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

Si l'on admet que l'indice de réfraction est le même que celui de couches multiples de stéarate de baryum on trouve sensiblement:

$$\frac{E_{X-Y}\ Pb}{E_{Y,}\ Ba} \simeq 0,65$$

Tableau (III)

	NOMBRE DE COUCHES AYANT MEME EPAISSEUR (*)						$\frac{E_{XY}}{E_Y\ Ba}$ (* *)	
	couches Y Ba	couches XY Pb	couches X pures Pb	couches Y Cd	couches XY Cd	couches X pures Cd	$\frac{E_{XY}\ Pb}{E_Y\ Ba}$	$\frac{E_{XY}\ Cd}{E_Y\ Ba}$
Couches prélevées sur verre haut indice n = 1,8	10	15					0,67	
	25	40					0,63	
	35	55		36	52		0,64	0,67
	60	94					0,64	
Couches prélevées sur lamelles chromées.	27	45	45		43	43		0,63

(*) Sur une même ligne on trouvera le nombre de couches présentant la même couleur d'interférences.

(* *) $\frac{E_{XY}}{E_{XY}\ Ba}$ = $\frac{\text{Epaisseur d'une couche XY}}{\text{Epaisseur d'une couche Y de stéarate de Ba}}$

ce qui confirme les résultats précédents.

V - CONCLUSION

A) COUCHES Y

Dans tous les cas, compte tenu de l'épaisseur, les couches Y peuvent être représentées, ainsi que l'a proposé BLODGETT (voir Introduction fig (1b)) par des molécules disposées "tête-bêche".

En fait il ne s'agit que d'une représentation très schématique car, suivant la nature du cation lié aux groupements carboxylates des molécules, la structure est différente car les types de liaisons qui interviennent sont différents.

B) COUCHES X-Y

Les problèmes posés par les couches X-Y sont beaucoup plus délicats. Plusieurs hypothèses de structure sont possibles.

Selon le mécanisme proposé par HONIG, l'épaisseur géométrique d'un même nombre de couches Y ou X-Y devrait être la même et les couches multiples comporteraient des lacunes résultant du retournement des molécules dans l'eau. Dans ces conditions, les multicouches X ou X-Y devraient être "lacunées par construction" et de ce fait avoir un indice de réfraction plus faible que celui des couches Y. L'absence de couleur d'interférences de couches X-Y prélevées sur verre ordinaire semble montrer qu'il n'en est rien. De plus, ainsi que nous l'avons dit, du point de vue énergétique ce type de retournement semble difficile à admettre.

Une autre hypothèse de structure, pour laquelle il n'est pas nécessaire d'envisager un retournement des

molécules est suggérée par les résultats expérimentaux de H.E. RIES et W.A. KIMBALL (27). Les multicouches seraient constituées par des "ilôts" de matière et des "lacunes".

Si les "lacunes" ainsi que les "ilôts" de matière sont de dimensions assez grandes par rapport à la longueur d'onde de la lumière, il pourrait en résulter, une diminution de l'épaisseur optique qui serait due à la diminution de l'épaisseur géométrique de la "matière" traversée par la lumière, sans que l'indice de réfraction en soit modifié. Dans cette hypothèse, des couches Y et XY présentant la même couleur d'interférences (donc de même épaisseur optique) devraient avoir des épaisseurs géométriques différentes. Pour vérifier ces hypothèses, nous avons fait mesurer par ROBLIN, par la méthode interférométrique de Michelson, les épaisseurs géométriques des multicouches, ce qui a nécessité de les argenter par évaporation sous vide.

Pour éprouver l'application de la méthode à la mesure de l'épaisseur géométrique de multicouches de stéarate, nous avons comparé les résultats de cette méthode à ceux que l'on obtient à partir de mesures des "distances réticulaires" par spectroscopie X. Pour 50 couches Y de stéarate de baryum Roblin trouve 1680 ± 270 Å, alors que l'épaisseur évaluée à partir des résultats obtenus par spectroscopie X est sensiblement égale à 2500 Å, ce qui laisse supposer que le dépôt d'argent a modifié, par fusion par exemple, la structure en surface. Par ailleurs, les mesures faites sur des couches XY de stéarate de plomb se sont avérées non reproductibles. Les résultats non satisfaisants obtenus au cours de ces expériences nous ont incité à opérer d'une autre manière.

Nous avons prélevé 25 couches de stéarate de baryum et 38 couches de stéarate de plomb sur une même lame d'indice de réfraction 1,8, fig. (28). Les deux plages présentaient alors sensiblement la même couleur d'interférences.

Après avoir argenté la lame sous vide, on trouve

1 2 3

1 : 25 couches de stéarate de baryum

2 : plage nue de référence

3 : 38 couches de stéarate de plomb.

Fig. (28)

par la méthode interférométrique de Michelson, une épaisseur de 1200 ± 270 Å pour les 25 couches de stéarate de baryum et 1290 ± 270 Å pour les 38 couches de stéarate de plomb. Si l'on admet qu'au cours de l'évaporation d'argent les deux multicouches ont subi des altérations analogues, (faibles au cours de cette expérience particulière, car l'épaisseur des couches Y au baryum avant l'évaporation d'argent était sensiblement de 1250 Å) on peut conclure que leurs épaisseurs géométriques étaient sensiblement les mêmes avant le dépôt de la couche d'argent.

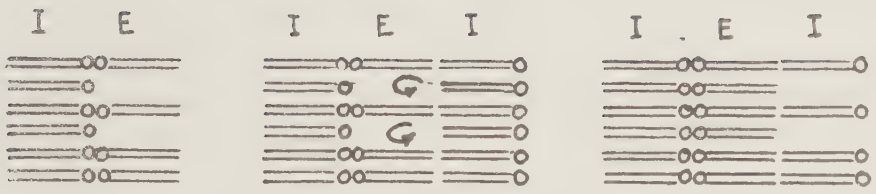
Il en résulte que des couches Y et XY ayant une même épaisseur optique (même couleur d'interférences) et même épaisseur géométrique totale doivent aussi avoir le même indice de réfraction. Or nous avons vu au chapitre III que l'indice de réfraction des multicouches varie linéairement avec le coefficient de remplissage β, donc le coefficient de remplissage des couches XY doit être égal à celui de couches Y non lacunées, ayant la même épaisseur optique, soit $\beta = 1$. Il y aurait par conséquent un "remplissage" complet de tous les "sites", les molécules prélevées à une immersion, par exemple, combleraient d'abord "tous les trous" de la couche précédente, avant d'entamer une nouvelle couche. Dans cette hypothèse la quantité de matière nécessaire pour construire des multicouches Y ou XY présentant la même couleur d'interférences devrait être la même. C'est bien ce que, aux incertitudes de mesure près, nous avons observé. Ainsi par exemple, l'aire de film monomoléculaire nécessair pour construire 94 couches XY de stéarate de plomb était sensiblement la même que celle nécessaire pour construire 60 couches Y de stéarate de baryum.
Ces résultats appellent les remarques suivantes.

Pour expliquer le "remplissage total", on doit comme dans l'hypothèse de HONIG envisager le retournement d'une

d'une certaine proportion des molécules prélevées. Cependant son mécanisme diffère de ceux proposés par LANGMUIR, CHARLES ou HONIG. En effet le retournement se produirait à l'intérieur de "cavités vides" (x), fig. (29), ce qui rend les conditions énergétiques plus plausibles.

Du point de vue stérique, ce retournement serait possible si nous admettons avec LANGMUIR (4) que le volume nécessaire au retournement est celui d'un cylindre de section 40 $Å^2$ et de hauteur 25 Å . Toujours selon LANGMUIR, les deux chaînes carbonées liées à un cation bivalent formeraient "un U" dont l'une des branches raccourcit au cours du retournement, pendant que l'autre rallonge. Il semble donc, en définitive que, comme les couches Y, les couches XY ont une "structure compacte" et régulière (sans "ilôts"). La régularité est par ailleurs confirmée par leur pouvoir réflecteur élevé pour les rayons X (réflexion sélective de Bragg).

Elles se bâtissent de façon différente parce que les interactions entre groupe polaires sont différentes suivant que les couches ne comportent que du stéarate (couches XY) ou du stéarate et de l'acide stéarique (couches Y). A la précision de nos mesures, cette différence n'influe pas sur la valeur de leurs indices de réfraction.

(x) L'absence de l'eau au sein des multicouches a été vérifiée par spectrométrie infrarouge.

a b c

I : couche prélevée à l'immersion
E : couche prélevée à l'émersion

a Etat des deux dernières couches monomoléculaires, après une émersion.

b Etat des trois dernières couches monomoléculaires après une immersion mais avant le "retournement".

c Même que b mais après le "retournement".

Fig. (29)

BIBLIOGRAPHIE

1) I. LANGMUIR - Trans. Faraday Soc. 15, 62 (1920)
2) K.B. BLODGETT - J. Amer. Chem. Soc. 56, 495 (1934)
3) K.B. BLODGETT - J. Amer. Chem. Soc. 57, 1007 (1935)
4) I. LANGMUIR - Science N.Y. 87, 493 (1938)
5) H. HASMONAY - Thèse de 3ème cycle (Paris, octobre 1971)
6) E.P. HONIG, J.H. Th. HENGST, D. den ENGELSEN - J. Colloïd Interface Sci. 45, 92 (1973)
7) G.L. CLARK, R.R. STERRETT, P.W. LEPPLA - J. Amer. Chem. Soc. 57, 330 (1935)
8) G.L. CLARK, P.W. LEPPLA, J. Amer. Chem. Soc. 58, 2199, (1936)
9) C. HOLLEY, S. BERNSTEIN - Phys. Rev. 52, 525 (1937)
10) I. FRANKUCHEN - Phys. Rev. 53, 909 (1938)
11) S. BERNSTEIN - J. Amer. Chem. Soc. 60, 1511 (1938)
12) C. HOLLEY - Phys. Rev. 53, 534 (1938)
13) C. VOGEL - Thèse de 3ème cycle (Paris, juillet 1969)
14) K.B. BLODGETT -I. LANGMUIR - Phys. Rev. 51, 964 (1937)
15) R. SHIRAHATA, G.D. SCOTT - Appl. Opt. 10, 2192 (1973)
16) E. PORTER, J. WYMAN - J. Amer. Chem. Soc. 59, 2746 (1937)
17) E. PORTER, J. WYMAN - J. Amer. Chem. Soc. 60, 1083 (1938)
18) W.D. HARKINS, R.W. MATTOON - Phys.Rev. 53, 911 (1938)
19) W.D. HARKINS, R.W. MATTOON - Phys. Rev. 55, 320 (1939)
20) W.D. HARKINS, R.W. MATTOON - J. Chem. Phys. 7, 186 (1939)
21) J.J. BIKERMAN - Trans. Farad. Soc. 34, 800 (1938)
22) M.W. CHARLES - J. Appl. Phys. 42, 3329 (1971)
23) J.F. STEPHENS - J. Colloïd Interface Sci. 38, 557 (1972)
24) H. HASMONAY, M. DUPEYRAT - Berichte vom VI Internationalen Kongress für grenzflächenaktive Stoffe Zürich, vom 11 bis 15 sept. (1972, publié en 1973.
25) E.P. HONIG - J. Colloïd Interface Sci. 43, 66 (1973).

26) L.H. GERMER, K.H. STORKS - J. Chem. Phys. 6, 280 (1938)
27) H.E. RIES, W.A. KIMBALL - Nature 181, 901 (1958)
28) E. SHEPPARD, R.P. BRONSON, N. TCHEUREKDJIAN - J. Colloïd. Interface Sci. 19, 833 (1964)
29) E. SHEPPARD, R.P. BRONSON, N. TCHEUREKDJIAN - J. Colloïd Interface Sci. 20, 755 (1965)
30) J.F. STEPHENS, C. TUCK-LEE - J. Appl. Cryst. 2, 1 (1969)
31) J.W. ELLIS, J.L. PAULEY - J. Colloïd Interface Sci. 19, 755 (1964)
32) C. VOGEL, J. CORSET, M. DUPEYRAT, M.L. JOSIEN - 1er Congrès Européen de Cristallographie, Bordeaux, Sept.(1971)
33) J. MESSIER, G. MARC - Journ. de Phys. 32, 799 (1971)
34) K.B. BLODGETT - Phys. Rev. 55, 391 (1939)
35) C. HOLLEY, S. BERNSTEIN - Phys. Rev. 49, 403 (1936)
36) A. LEMASSON-LUCASSON, Acta Cryst. 6, 97 (1953)
37) B.L. HENKE - Adv. in X-ray Analysis 7, 460 (1964)
38) B.L. HENKE - Adv. in X-ray Analysis 8, 269 (1965)
39) B.L. HENKE - Adv. in X-ray Analysis 9, 430 (1966)
40) C.VOGEL, M.DUPEYRAT-Comptes Rendus 270 série C(1970) p.105.
41) H.H. RACE, S.J. REYNOLDS- J. Amer. Chem. Soc. 61, 1425 (1939).
42) R.M. HANDY, L.C. SCALA - J. Electrochem. Soc. 113 (2) 109 (1966)
43) L. HOLT - Nature (London) 214, 1105 (1967)
44) SHIRO HORIUCHI, JIRO YAMAGUCHI, KIYOAKI NAITO - J. Electro chemical Soc. 115, 634 (1968)
45) A. BARRAUD, J. MESSIER, A. ROSILIO, J. TANGUY - 3ème Colloque Internat. sur les Applications de la Technique du vide à l'Industrie des Semiconducteurs des composants Electroniques et de la Microélectronique AVISEM 71 sept.1971
46) A. CHAMBAUDET - Diplôme d'Etudes Supérieures Paris (1966)
47) M. DUPEYRAT, C. VOGEL, F. WUILLEUMIER - Compte rendu du Vème Congrès International de la Détergence - Barcelone Sept. (1968)
48) J.J. BIKERMAN - Proc. Roy. Soc. (London) A170 , 130 (1939)
49) B.SIMS, G.ZOGRAFI- J. Colloïd Interface Sci. 41, 35 (1972)
50) L. DENARD - J. Chem. Phys. Physicochim. Biol. 36, 210 (1939)
51) C. VOGEL, J. CORSET - à paraître.
52) R.C. EHLERT - J. Colloïd Sci. 20, 387 (1965).